

# Universidad Carlos III de Madrid

Escuela Politécnica Superior  
Departamento de Ciencia e Ingeniería de los  
Materiales e Ingeniería Química



Proyecto Fin de Carrera  
Ingeniería Industrial

## **EVALUACIÓN DE FACTORES CLAVE PARA LA SINTERIZACIÓN CON FASE LÍQUIDA DE ACEROS A TRAVÉS DE ESTUDIOS DE MOJADO E INFILTRACIÓN EN EL SISTEMA Fe-Cu-C**

**Autor:** Pablo José Moreno Liquiñano

**Directora:** Raquel de Oro Calderón  
Elena Bernardo Quejido

*Leganés, octubre 2012*

# ***AGRADECIMIENTOS***

Agradezco enormemente todo el apoyo que me han brindado mis tres tutoras a lo largo de la aventura que ha supuesto escribir este proyecto. Siempre han estado ahí para ayudarme con cualquier problema que tuviera, han tenido paciencia y me han levantado el ánimo cuando creía que las cosas no iban a salir nunca. Gracias, Mónica, por responder a las mil preguntas que me han surgido y a orientarme para que dejara de escribir "novelas" y empezara a escribir un proyecto en condiciones. Gracias Raquel por haberme ayudado por encima del deber y porque siempre me recibías con una sonrisa, al igual que Elena, que cuando me veía un poco desanimado siempre me acababa levantando el ánimo. Gracias, chicas.

Pero, sobre todo, agradezco a mis padres y a mi abuela por aguantar contra viento y marea todo lo que ha supuesto esta etapa que ahora llega a su fin. Por estar ahí y no dejar que me rindiera por muy duras que se pusieran las cosas. Por enseñarme a ver el lado positivo.

Porque todavía queda mucho por hacer y mucho por conocer... pero esto se acaba ya.

# Tabla de contenido

<b>Resumen .....</b>	<b>1</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>2</b>
<b>1    Introducción y Antecedentes .....</b>	<b>3</b>
1.1    Introducción .....	3
1.2    La sinterización .....	4
1.3    El proceso de mojado .....	6
1.3.1    Mojabilidad.....	6
1.3.2    Energía superficial y ángulo de contacto .....	7
1.3.3    Tipos de ángulo de contacto.....	8
1.3.4    Histéresis del ángulo de contacto .....	9
1.3.5    El ángulo diedro.....	10
1.3.6    Tipos de experimentos de mojado .....	11
1.4    La infiltración .....	12
1.5    Factores relevantes en estudios de mojado e infiltración a alta temperatura .....	14
1.5.1    Los sistemas Fe-Cu y Fe-C-Cu.....	14
1.5.2    Propiedades de la atmósfera .....	17
1.5.3    Características del sustrato.....	19
<b>2    Motivación y Objetivos.....</b>	<b>21</b>
<b>3    Materiales y métodos.....</b>	<b>22</b>
3.1    Materiales .....	22
3.2    Procesado de los sustratos .....	23
3.2.1    Sustratos densos.....	23
3.2.2    Sustratos pulvimetalúrgicos .....	24
3.3    Técnicas experimentales .....	26
3.3.1    Caracterización de los sustratos .....	26
3.3.2    Ensayos de mojado e infiltración .....	28

<b>4</b>	<b>Resultados y discusión.....</b>	<b>33</b>
4.1	Experimentos de mojado.....	33
4.1.1	Mojado en sustratos densos.....	33
4.1.2	Mojado en sustratos sinterizados.....	38
4.2	Experimentos de infiltración .....	43
<b>5</b>	<b>Conclusiones .....</b>	<b>46</b>
<b>6</b>	<b>Líneas futuras.....</b>	<b>47</b>
<b>7</b>	<b>Referencias .....</b>	<b>48</b>

## Resumen

A lo largo de las últimas décadas, la pulvimetalurgia ha ido cobrando cada vez más importancia como tecnología de fabricación. No sólo se ha establecido como una alternativa viable a otras tecnologías por su ahorro en materias primas o su flexibilidad para crear piezas de gran complejidad, sino que existen algunos tipos de productos que sólo pueden ser fabricados mediante procesos pulvimetalúrgicos.

Su gran potencial radica en que permite controlar en gran medida las características micro y macroscópicas del producto final, tales como el tamaño de grano, la microestructura, la porosidad, etc.; lo cual repercute directamente en las propiedades finales del producto. Se tiende a tratar de conseguir materiales con propiedades diseñadas "a medida" para cada aplicación. Pero para poder llegar a ese objetivo, la industria necesita comprender el funcionamiento de cada una de las etapas del proceso, siendo la sinterización uno de sus pilares fundamentales.

Concretamente, este trabajo está enfocado a establecer un primer marco de referencia que permita sistematizar el estudio de los factores que afectan a la sinterización con fase líquida y así poder predecir el comportamiento de futuros sistemas de sinterización. Para ello, se han tomado dos sistemas ampliamente conocidos y empleados en pulvimetalurgia: el Fe-Cu y el Fe-C-Cu; y se ha estudiado, por un lado, la evolución en el tiempo del ángulo de contacto del Cu bajo distintas atmósferas mediante la técnica de la gota sésil, y por otro, el comportamiento a infiltración del Cu en sustratos en verde.

En el primer estudio se tuvieron en cuenta tres factores clave para el desarrollo del ángulo de contacto: el tipo de atmósfera, la cantidad de C presente en el sustrato, y la porosidad. Se realizaron experimentos similares sobre sustratos no pulvimetalúrgicos cuya porosidad fuera despreciable, para establecer analogías entre ambos e identificar los posibles puntos en común y de divergencia entre sistemas.

Por su parte, con el estudio de infiltración se analizaron las diferentes etapas que sigue el Cu al introducirse en la red de poros del sustrato en verde y cómo éstas están influenciadas por la presencia de C. Para ello se trató de emular el comportamiento de un sustrato real, de una forma tal que se pudiera medir la evolución del infiltrado. Esto se consiguió observando la evolución de la altura normalizada de una gota sésil sobre el sustrato en verde.

En ambos experimentos se ha observado la importancia del efecto reductor de la atmósfera y del contenido de C sobre el ángulo de mojado, así como la influencia de este elemento en el proceso de mojado por su efecto sobre la solubilidad entre fases. Finalmente, se ha podido comprobar que, pese al efecto disruptor de la porosidad en el proceso de mojado, el comportamiento entre sustratos densos y porosos es similar, si bien es cierto que el efecto de la porosidad no suele ser despreciable.

## Abstract

During recent decades, powder metallurgy has gradually become more and more important as manufacturing technology. It has been established as a viable alternative to other technologies. This is due to its savings in raw materials, its high flexibility to create complex shapes and because there are several products that can only be manufactured using this process.

Its greatest potential lies in the fact that this technology allows a high level of control over micro and macroscopic features of the final product. Control over variables such as grain size, microstructure or porosity influences directly on the desired behavior of the product and the current trend is to try to design materials with tailor made features for each purpose. However, to achieve this goal, the industry needs to fully understand the particulars of each stage of the process, being sintering one of the main pillars of this process.

The scope of this work is to establish a first reference framework to allow a systematization of the study of influence factors in liquid phase sintering, in order to be able to forecast the behavior of future sintering systems. For this purpose, two systems have been chosen: Fe-Cu and Fe-C-Cu. Both are widely known and used in powder metallurgy. The evolution with the time of the Cu contact angle under different atmospheres by means of the sessile drop technique has been studied. The infiltration behavior of Cu on green substrates has been studied as well.

In the first study, three key factors for the contact angle development were taken into account, namely, the atmosphere, the amount of C present in the substrate and the porosity. Similar experiments were conducted on substrates with negligible porosity. Results from both experiments were compared to identify similarities and differences.

The aim of the infiltration experiment was to understand the different stages followed by molten Cu when it infiltrates through the substrate's pore network, and how these stages are influenced by the presence of C. Consequently, it was necessary to emulate the behavior of a real substrate in a way that it was possible to measure the infiltration evolution. This was accomplished by monitoring the normalized height of a sessile drop while infiltrating into a green compact of the chosen substrate.

Both experiments showed the importance of the effect of the atmosphere and the C content on the wetting angle. It has also been shown the influence of C in the wetting process due to its effect on solubility between phases. Finally, it was shown that, in spite of the disrupting effect of porosity in the wetting process, dense and porous substrates behavior is similar. However, it is also true that the effect of porosity is not usually negligible.

# 1 Introducción y Antecedentes

## 1.1 Introducción

Cualquier material pulverulento exhibe en mayor o menor medida un comportamiento similar al de un fluido, en tanto en cuanto puede adaptarse al recipiente que lo contiene. Si este polvo se calienta a una temperatura adecuada, se pueden favorecer procesos de transporte de masa entre partículas adyacentes, lo que provoca una unión sólida entre ellas y consecuentemente da continuidad física al conjunto de partículas; obteniéndose una pieza final con la forma y características mecánicas deseadas<sup>[1]</sup>. El conjunto de técnicas que tienen como objetivo la fabricación de piezas a partir de polvos metálicos es agrupado bajo el nombre de pulvimetalurgia, la cual tiene como pilar base el tratamiento térmico conocido como sinterización.

La sinterización disminuye la energía superficial del polvo reduciendo el área superficial mediante la formación de uniones entre partículas, las cuales crecen a través de diferentes mecanismos que ocurren a nivel atómico. Para muchos materiales metálicos y cerámicos, esta unión ocurre mediante una difusión en estado sólido. En una sinterización con fase líquida se produce la fusión de alguno de los componentes la mezcla de polvos, fenómeno que influye favorablemente en la conexión entre partículas, genera fuerzas de capilaridad y suele incrementar la velocidad de transporte de masa, comparado con los procesos en estado sólido<sup>[2]</sup>.

El comportamiento de esta fase es pues un factor determinante para el desarrollo del proceso de sinterización con fase líquida, y por ello se ha puesto mucho interés y esfuerzo en entender los mecanismos que dan lugar a este fenómeno. Concretamente, existen tres propiedades clave cuando se trata de explicar el comportamiento de un material fundido sobre un sustrato sólido: la mojabilidad de la fase líquida sobre la fase sólida, el grado de solubilidad relativo entre fases y las posibles interacciones químicas que puedan ocurrir entre ellas.

La comprensión del fenómeno de mojado es esencial, puesto que un buen mojado implica una mayor superficie de contacto entre fases y mayores fuerzas de capilaridad, lo que favorece a su vez la sinterización.

Por su parte, puesto que la sinterización es un proceso fundamentado en el transporte de masa, la solubilidad entre fases y la reactividad entre las mismas puede hacer que este transporte ocurra mucho más rápido, pudiendo ocasionar a su vez efectos indeseables, como distorsión en la pieza final o segregación de los componentes.

## 1.2 La sinterización

El proceso de sinterización se conoce desde hace miles de años. Desde los primeros ladrillos calentados en fogatas para proporcionarles mayor resistencia mecánica, pasando por la porcelana china o incluso joyería Inca, este tratamiento térmico ha sido usado con múltiples propósitos para fabricar objetos a partir de materiales en forma de polvo.

La era moderna de la sinterización comienza con la creación por parte de Coolidge<sup>[3]</sup> de un hilo de wolframio sinterizado que sería la solución al problema de los filamentos de las bombillas de Edison. A esto le siguieron carburos cementados, aislantes eléctricos y contactos eléctricos de cobre y grafito en los años 30; aleaciones de wolframio, elementos combustibles de dióxido de uranio, aleaciones ferrosas estructurales y gran variedad de materiales refractarios en los 40; para llegar a finales del siglo XX a un verdadero auge en la tecnología de la sinterización en las cerámicas técnicas y el desarrollo de materiales con buen comportamiento a altas temperaturas, alta tenacidad a la fractura o novedosas propiedades eléctricas. Hoy en día, muchos objetos de la vida cotidiana se fabrican mediante sinterización, desde implantes dentales a rodamientos autolubricados.

La sinterización puede definirse como un "proceso de transporte de masa térmicamente activado que conduce al reforzamiento entre partículas y/o al cambio de porosidad y su geometría, acompañada de una reducción de la energía libre. Además, en el proceso puede tener lugar una fase líquida"<sup>[4]</sup>.

Un sistema real sometido a una sinterización es complicado de analizar, normalmente los fenómenos relacionados con la sinterización suelen ser discutidos en términos de las siguientes tres categorías<sup>[5]</sup>:

- i. **Polvo:** Tamaño de partícula, distribución de tamaño, morfología de la partícula, porosidad de la partícula, aglomeración, homogeneidad química de la partícula, gases absorbidos, impurezas y química superficial.
- ii. **Compacto:** Densidad en verde, distribución de la porosidad, distribución del tamaño de poro, efectos de la aglomeración, textura cristalográfica.
- iii. **Proceso de sinterizado:** Temperatura, velocidad de calentamiento, composición de la atmósfera a lo largo del proceso.

El proceso de sinterización no sucede a una temperatura única, sino en un rango de temperaturas, pero se acelera a medida que las partículas se aproximan a su temperatura de fusión.

La forma más simple de sinterización es la sinterización en estado sólido de un solo metal. Se pueden distinguir tres etapas fundamentales en este proceso: una primera etapa de formación y crecimiento de uniones o "cuellos" entre partículas; una segunda etapa en la que se produce



contracción de la porosidad interna y densificación y, finalmente, una etapa en la que se produce crecimiento de grano y cierre de la porosidad aislada.

Si a este sistema se le añadiera otro elemento que durante el calentamiento formara una fase líquida, el mecanismo de sinterización cambiaría notablemente. De hecho, una sinterización con fase líquida puede tomar múltiples caminos en su desarrollo, en función de la interacción entre la fase líquida y el sustrato. Fundamentalmente existen tres tipos de interacción que propician un comportamiento u otro en un sistema: la capacidad de la fase líquida para mojar al sólido, la solubilidad, tanto líquido-sólido como sólido líquido; y la reactividad del sistema<sup>[2]</sup>.

En sistemas en los que la solubilidad mutua es muy baja o inexistente, un ángulo de contacto bajo produce reapilamiento y densificación debido a las fuerzas de capilaridad generadas por el líquido. Sin embargo, si el líquido no moja, el sistema en lugar de densificar, hincha.

En sistemas en los que existe solubilidad mutua entre fases, se crean intensos flujos de difusión desde los primeros momentos de la sinterización en fase líquida. Se define ratio de solubilidad,  $S_R$ <sup>[6]</sup>.

$$S_R = \frac{S_B}{S_A} \quad [\text{eq. 1-1}]$$

Donde  $S_B$  es la solubilidad del sólido usado como material base, en el aditivo formador de fase líquida y  $S_A$  la solubilidad del aditivo en el sólido, ambos medidos a la temperatura de sinterización. En sistemas en los que los aditivos que tienen una alta solubilidad en el sólido base ( $S_R < 1$ ) se crean poros donde previamente se hallaba la partícula formadora de fase líquida.

En aquellos lugares en los que existe tanto líquido que se excede el límite de solubilidad de líquido en el sólido, se produce una fase líquida persistente. Si el líquido moja, penetrará por borde de partícula y borde de grano para producir densificación por reapilamiento, solución-reprecipitación y sinterización en estado sólido. En la sinterización en fase líquida se busca un ratio de solubilidad alto, ya que suele favorecer una densificación muy alta con poca cantidad de líquido.

En la sinterización en fase líquida, la penetración del líquido en borde de partícula y de grano ocurre porque el primer líquido que se forma no está todavía saturado del sólido. La rápida disolución del sólido en el líquido recién formado disuelve la intercara sólido-sólido, reduciendo momentáneamente la energía superficial y reduciendo el ángulo diedro por debajo de su valor de equilibrio. La penetración del líquido por borde de partícula y de grano hace que éstos se separen y que se produzca un hinchamiento durante la formación del líquido, incrementando el ángulo diedro.

Como se ha podido comprobar, la fase líquida tiene un papel clave en el desarrollo de este último tipo de sinterización. En los siguientes apartados se profundizará en el conocimiento parámetros que definen su comportamiento y factores por los que suele ser influenciada; prestando especial atención a los sistemas Fe-C y Fe-Cu-C.

## 1.3 El proceso de mojado

### 1.3.1 Mojabilidad

La mojabilidad es la tendencia de un líquido a extenderse sobre un sustrato sólido. Puede ser caracterizada fundamentalmente a partir de dos parámetros: el grado de mojado y la velocidad de mojado<sup>[7]</sup>.

El grado de mojado o simplemente, mojado, suele ser parametrizado mediante el ángulo de contacto formado por la tangente a la gota en su punto triple (confluencia entre la fase sólida, la líquida y la gaseosa) y la interfase sólido-líquido. Si el sistema está en equilibrio, este ángulo está gobernado por las leyes de la termodinámica y depende del equilibrio de energías superficiales entre las distintas fases. La velocidad de mojado indica cómo de rápido el líquido moja y se extiende sobre la superficie del sustrato. Está influenciada por diversos factores tales como las condiciones térmicas del sistema, las fuerzas de capilaridad, la viscosidad del líquido, las reacciones químicas en la interfase, etc.

Cuando se deposita una gota líquida sobre un sustrato sólido, cualquiera de los siguientes fenómenos puede suceder, ya sea individualmente o en combinación con otros<sup>[8]</sup>:

- La gota se puede extender de forma continua hasta formar una fina lámina que cubre todo el sustrato. A este fenómeno se le suele conocer como mojado completo o total.
- La gota puede extenderse parcialmente en un corto espacio de tiempo para después estabilizarse.
- La gota puede extenderse muy poco o nada.
- La gota puede evaporarse total o parcialmente.
- La fase líquida puede ser consumida por el sustrato por reacción/difusión química.
- El líquido puede ser adsorbido y seguidamente absorbido por el sustrato. Es un comportamiento típico en sustratos porosos.
- El conjunto gota-sustrato puede reaccionar con el ambiente que le rodea y variar su comportamiento.
- La gota puede dejar de extenderse porque se solidifique.

Para el caso más sencillo de mojado, es decir, un líquido inerte sobre una superficie sólida también inerte y libre de defectos; sólo las tensiones superficiales y las fuerzas viscosas influyen el equilibrio del sistema. Sin embargo, en la mayoría de situaciones reales el equilibrio no se suele conseguir, sino que se llega a estados metaestables determinados por las condiciones físicas y composicionales del sistema.

El ángulo de contacto puede ser entonces influenciado por la reactividad entre fases (mojado reactivo), por la solubilidad relativa entre fases, por la presencia de impurezas, por la rugosidad y la porosidad del sustrato, por la reactividad con la atmósfera bajo la que se produce el proceso de mojado, por la orientación cristalográfica, por las vibraciones mecánicas... lo cual hace muy difícil su predicción.

### 1.3.2 Energía superficial y ángulo de contacto

Durante una sinterización con fase líquida se dan al menos tres fases distintas: sólida, líquida y vapor. El equilibrio entre estas tres fases es controlado por el estado energético del sistema, definido por las energías superficiales entre fases. La energía superficial es el trabajo necesario para expandir una superficie de contacto en dirección normal a sí misma<sup>[6]</sup>.

Mientras que para un átomo situado en el interior de un sólido la fuerza interatómica neta promediada en el tiempo es cero, otro situado en la superficie exterior está sometido a un sistema desequilibrado de fuerzas. En la superficie del sólido, la fuerza neta ejercida por los enlaces interatómicos se dirige hacia el interior del sólido, y como consecuencia, la superficie del mismo tiende a minimizar su energía. El efecto de la energía superficial en la sinterización con fase líquida es conducir al sistema hacia configuraciones de mínima energía. Para que el líquido moje al sólido, la energía libre total ha de disminuir<sup>[6]</sup>.

El ángulo de contacto  $\theta$ , es una característica física que representa el balance de energías superficiales en la línea de contacto de las tres fases o línea triple. Si el sistema está en equilibrio, se define a partir de las tres energías superficiales que componen las interfases y está asociado con su vector equilibrio a través de la siguiente expresión:

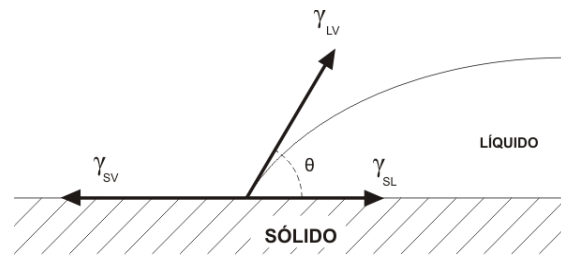


Fig. 1-1: Balance de energías superficiales y ángulo de contacto.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos\theta_Y \quad [\text{eq. 1-2}]$$

La ecuación anterior, denominada ecuación de Young, puede reordenarse en función de las energías superficiales, quedando definido el ángulo de contacto de Young como sigue:

$$\theta_Y = \arccos\left(\frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}\right) \quad [\text{eq. 1-3}]$$

Donde los subíndices S, L y V se refieren respectivamente a sólido, líquido y vapor. Se puede observar que el ángulo de contacto de Young es función de la diferencia entre las energías superficiales y no de sus valores absolutos. El cálculo de este ángulo se realiza bajo hipótesis de equilibrio del sistema, y suponiendo que el líquido no es reactivo y el sólido es ideal: física y químicamente inerte, perfectamente liso, homogéneo y rígido. Cuanto más se acerquen las condiciones experimentales a las ideales, tanto más parecido será el ángulo de contacto al ángulo de Young.

No obstante, los ángulos de contacto experimentales se suelen calcular bajo condiciones no ideales, por lo que es de esperar que disten de los valores previstos por Young. Por este motivo se han definido diversos ángulos de contacto específicos para condiciones reales.

### 1.3.3 Tipos de ángulo de contacto

Se considera que la fase líquida moja al sustrato cuando el ángulo de contacto entre ambos es menor de  $90^\circ$ . Valores mayores indican que el líquido no moja. En cambio, si el ángulo disminuye hasta los  $0^\circ$ , el mojado es total.

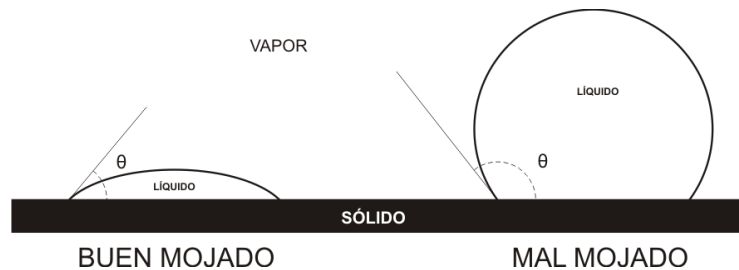


Fig. 1-2: Fases presentes en una sinterización con fase líquida y comportamiento a mojado, diferenciando entre un buen y un mal mojado según el ángulo de contacto sea cercano a cero o mucho mayor que  $90^\circ$ .

Se entiende por ángulo de contacto aparente a aquel que se obtiene cuando una gota líquida es depositada sobre una superficie real. Marmur definió el ángulo de contacto aparente como el ángulo de contacto macroscópico en el punto triple, delimitado por la tangente a la gota y por la tangente a una superficie nominal con magnificación tal que los detalles de rugosidad de la misma no se observen<sup>[9]</sup>.

Una superficie rugosa puede ser mojada en uno de los siguientes modos: El modo Cassie-Baxter o el modo Wenzel. En el primer modo, partes de la interfase bajo la gota contienen vapor ocluido, dando lugar a una interfase lisa, pero heterogénea. En el modo Wenzel, todo el sólido bajo la gota es mojado por ella, de forma que la interfase creada es rugosa, pero homogénea. Consecuentemente, se pueden diferenciar dos ángulos de contacto: el ángulo Cassie y el ángulo Wenzel. Estos ángulos, sin embargo, convergen al mismo valor cuando el tamaño de la gota es lo suficientemente grande en comparación con la longitud de onda de la rugosidad/ heterogeneidad de la superficie<sup>[10]</sup>.

Los ángulos de contacto anteriormente mencionados están clasificados como ángulos de contacto estáticos, ya que la determinación del ángulo de contacto se hace después de que la gota deje de extenderse. Por el contrario, si el ángulo se determina mientras la línea triple está en movimiento, el ángulo será clasificado como dinámico. Dentro de esta categoría, si el ángulo es calculado cuando la interfase se mueve hacia la fase vapor, se dice que es un ángulo de avance,  $\theta_a$ . Si se mueve en sentido contrario, el ángulo es de retroceso,  $\theta_r$ . En muchos sistemas nunca se llega a alcanzar un verdadero equilibrio estático. La mayor parte de las veces el ángulo de contacto se determina en aquel punto en el que no se producen cambios apreciables o cuando el sistema alcanza un estado metaestable. En ese caso, el ángulo de contacto se denomina ángulo de contacto de cuasi-equilibrio.

#### 1.3.4 Histéresis del ángulo de contacto

La obtención de valores fiables y repetibles en experimentos a altas temperaturas sigue siendo uno de los principales obstáculos que se encuentra la ciencia de materiales a la hora de poder entender completamente el fenómeno de mojado. Por ejemplo, entre los años 1959 y 1987, ocho laboratorios diferentes realizaron estudios sobre el ángulo de contacto entre cobre fundido y alúmina, obteniendo una dispersión de valores entre los  $110^\circ$  y los  $170^\circ$ <sup>[11]</sup>.

Mientras que en sistemas ideales sólo es posible un ángulo de contacto, en sistemas reales existe un rango de posibles valores a lo largo de la línea de contacto de la gota. De entre todos los valores posibles, los valores máximos los toman los ángulos de avance y los menores, los ángulos de retroceso. Para un sistema dado, el ángulo de Young se encontrará entre estos valores<sup>[9]</sup>. A la diferencia  $\theta_a - \theta_r$  entre el ángulo de avance y el de retroceso se le conoce como histéresis del ángulo de contacto. Cuanto más se acerque el sistema al caso ideal, menor será la histéresis, siendo el caso límite  $\theta_a = \theta_r = \theta_Y$ .

La histéresis se produce debido a la existencia de estados metaestables de equilibrio en las inmediaciones de la línea triple, cada uno de los cuales corresponde con un posible ángulo de contacto microscópico. Una gota tenderá hacia el equilibrio estable de forma natural, sin embargo, permanecerá en un estado metaestable si no posee la energía necesaria para sobrepasar la barrera entre ese estado y el siguiente de menor energía.

### 1.3.5 El ángulo diedro

El comportamiento de un líquido en un sistema poroso depende en gran medida de otro parámetro que está íntimamente relacionado con las energías superficiales del sistema: el ángulo diedro.

En la sinterización con fase líquida, la intersección de la zona de contacto entre dos granos o partículas con la fase líquida es una región de especial interés.

Sea el sistema planteado en la Fig. 1-4 (nótese que este planteamiento es análogo para partículas y para granos). Tomando como hipótesis que la suma de energías superficiales sólido-líquido de cada uno de los granos es igual y opuesta a la energía superficial sólido-sólido entre granos, el equilibrio energético queda determinado en función de esas energías y del ángulo diedro  $\phi$  como sigue<sup>[12]</sup>:

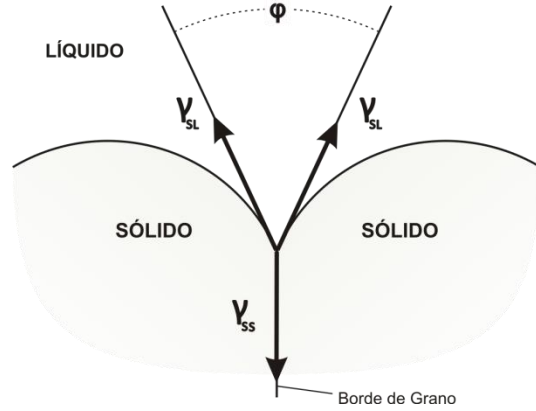


Fig. 1-3: Ángulo diedro

$$2\gamma_{SL} \cos\left(\frac{\phi}{2}\right) = \gamma_{SS} \quad [\text{eq. 1-4}]$$

Despejando, se obtiene el ángulo diedro como función del ratio de energías interfaciales. Si el ratio de energías  $\gamma_{SS}/\gamma_{SL}$  es alto ( $>1,8$ ), el ángulo diedro se aproximará a  $0^\circ$ , y el líquido penetrará entre los granos, separándolos. No existe ángulo diedro si el sólido es amorfo.

Usando la ecuación [1-3], la sensibilidad al cambio en la energía superficial sólido-líquido es<sup>[2]</sup>:

$$\frac{d\gamma_{SL}}{\gamma_{SL}} = \frac{d\phi}{\phi} \cdot \frac{\phi}{2} \cdot \tan\left(\frac{\phi}{2}\right) \quad [\text{eq. 1-5}]$$

El cambio relativo en el ángulo diedro es proporcional al cambio en la energía superficial sólido-líquido asociado a la solvatación de la fase sólida por la líquida. Para poder penetrar en borde de grano, se necesita un cambio del ángulo diedro tal que  $d\phi = -\phi$ , resultando:

$$\frac{d\gamma_{SL}}{\gamma_{SL}} = -\frac{\phi}{2} \cdot \tan\left(\frac{\phi}{2}\right) \quad [\text{eq. 1-6}]$$

Se requieren pequeños cambios en la energía superficial sólido-líquido para que se produzca la penetración del líquido en borde de grano o de partícula. Por ejemplo, un ángulo diedro de  $30^\circ$  requiere únicamente una disminución del 7% en la energía superficial sólido-líquido para que el líquido penetre. La disolución del sólido en el líquido reduce  $\gamma_{SL}$ , permitiendo que el líquido penetre en borde de grano o de partícula. Hay que tener en cuenta, de que al estar ambos relacionados con las energías superficiales, el ángulo diedro también tiene relación con el ángulo de contacto. Generalmente, el ángulo diedro mejora al disminuir el ángulo de contacto<sup>[13]</sup>.

### 1.3.6 Tipos de experimentos de mojado

Existen diversos experimentos que se han diseñado para estudiar el comportamiento de mojado. La técnica más empleada en experimentos de mojado a altas temperaturas es el método de la gota sésil. Su variante más sencilla consiste en colocar una pequeña partícula del material que se quiere fundir (del orden de unas décimas de miligramo) sobre un sustrato plano y aumentar la temperatura del sistema hasta que la partícula funda. Este método es usado normalmente para medir ángulos de avance. Otra variante de este método consiste en fundir el material (normalmente metálico) en un tubo cerámico inerte al que el líquido no moje y dispensarlo a través de una abertura que posee el tubo en su base aplicando presión con un gas inerte. La ventaja de este método es que las capas de óxido que pudieran formarse en el metal líquido se rompen durante el dispensado.

En la técnica de la "gota transferida", la gota sésil se forma sobre un sustrato inerte, el cual se eleva hasta que la parte superior de la gota entra en contacto con la superficie de otro sustrato colocado paralelamente al primero. Si entonces se hace descender al primer sustrato, el líquido se transferirá al sustrato superior si la fase líquida lo moja mejor que al sustrato inferior.

En todas las técnicas anteriormente mencionadas los valores obtenidos del ángulo de avance se producen a partir del movimiento irreversible de la línea triple desde  $\theta \approx 180^\circ$  hasta  $\theta_a$ . Esto minimiza la diferencia  $\theta_a - \theta_y$  entre el ángulo observado y el de Young<sup>[11]</sup>.

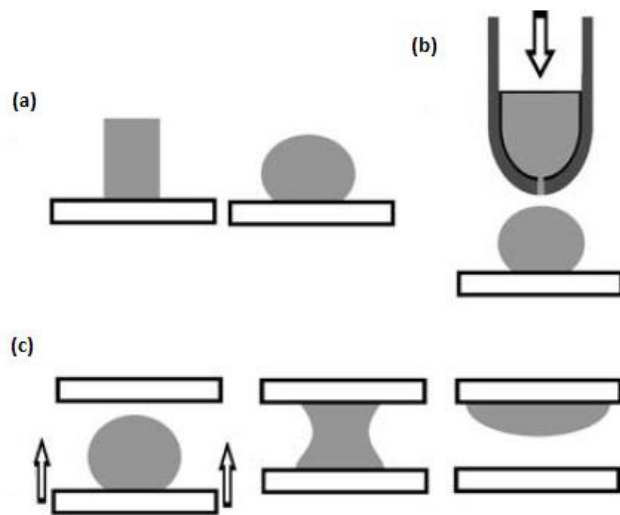


Fig. 1-4: Métodos de medida del ángulo de contacto mediante diversas variantes del método de la gota sessile<sup>[12]</sup>.

## 1.4 La infiltración

La infiltración es un proceso mediante el cual una fase líquida se introduce por efecto de la capilaridad en la red porosa de un sustrato. La infiltración es usada en pulvimetalurgia para fabricar materiales compuestos de alta densidad, a partir de un sustrato poroso previamente sinterizado y un formador de fase líquida. El formador de fase líquida se añade al sustrato poroso poniendo ambos en contacto físico en fase sólida y sometiendo al conjunto a un ciclo térmico que funde al formador de fase líquida.

La infiltración requiere que la estructura de poros sea abierta e interconectada; para procesos industriales, por ejemplo, se buscan porosidades de al menos un 10%. En un diagrama de fases ideal para la infiltración no se deberían de formar compuestos intermedios entre el sólido y el líquido, pues podrían bloquear el camino de infiltración. Como indica la Fig. 1-5, a la temperatura de infiltración (en la zona  $L+\beta$ ) debería de haber poca intersolubilidad entre el sólido y el líquido, hecho que suele ser problemático, puesto que la solubilidad mejora el mojado. Si el líquido es soluble en el sólido, será de forma transitoria, y podría inhibir la infiltración por una solidificación superficial prematura. Alternativamente, si el sólido tiene una alta solubilidad en el líquido, el sustrato se vería sujeto a fenómenos de erosión. En ese tipo de situaciones, lo más común es saturar el líquido con el componente sólido para prevenir la erosión<sup>[1]</sup>.

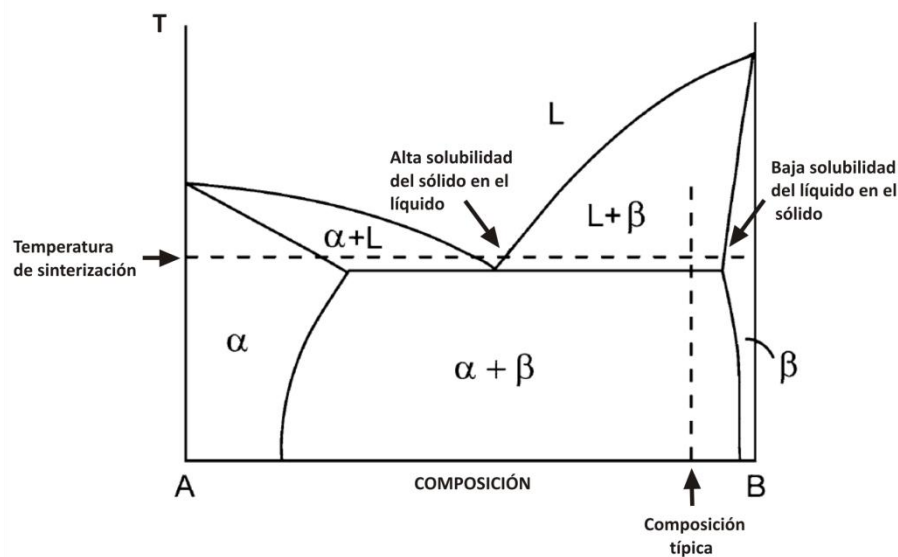


Fig. 1-5: Representación esquemática del diagrama de fases binario de las condiciones ideales para la infiltración. El componente sólido B debe tener una solubilidad baja en el aditivo formador de fase líquida A, que a su vez ha de tener una baja solubilidad en el sólido base<sup>[2]</sup>.



La estructura de poros se rellena de material fundido desde el exterior, avanzando hasta una profundidad de infiltración  $h$  que varía con la raíz cuadrada del tiempo  $t$  como sigue<sup>[14]</sup>:

$$h = \left( \frac{d_p t \gamma_{LV} \cos \theta}{4\eta} \right)^{1/2} \quad [\text{eq. 1-7}]$$

donde  $d_p$  es el tamaño de poro,  $\gamma_{LV}$  es la energía superficial líquido-vapor,  $\theta$  es el ángulo de contacto y  $\eta$  es la viscosidad del líquido. Normalmente la infiltración se suele completar en unos pocos minutos y ocurre más rápido cuanto mayor es la temperatura.

La infiltración cuenta con ciertas ventajas, pero también con algunos inconvenientes. El proceso es sensible a la contaminación superficial, por lo que requiere de superficies limpias de óxidos para poder asegurar un buen mojado. Es frecuente encontrar zonas erosionadas en las superficies que estuvieron en contacto directo con el líquido infiltrado. Esto se debe a la disolución selectiva del sólido mientras que el líquido alcanza el equilibrio de solubilidad. El aumento dimensional es también común durante la infiltración. El hinchamiento depende de la porosidad del sustrato. Una baja porosidad inicial favorece el hinchamiento, ya que los granos son separados a medida que el líquido penetra en la estructura porosa.

## 1.5 Factores relevantes en estudios de mojado e infiltración a alta temperatura

El valor del ángulo de contacto en un estudio de mojado a alta temperatura depende primeramente de la composición y características físico-químicas de cada una de las fases, pero una vez fijado el sistema, son la atmósfera y la preparación del sustrato los factores que más influyen en la dispersión de los datos en experimentos de mojado e infiltración<sup>[11]</sup>.

### 1.5.1 Los sistemas Fe-Cu y Fe-C-Cu

El hierro es un metal ampliamente utilizado en la industria pulvimetalúrgica como material base. Suele ser aleado con otros materiales para mejorar sus propiedades mecánicas. El sistema Fe-Cu es uno de los sistemas formadores de fase líquida más usados en pulvimetalurgia. La adición de Cu mejora la resistencia mecánica, la dureza y la resistencia al desgaste mediante solución sólida sustitucional y endurecimiento por precipitación<sup>[15]</sup>. Sin embargo, el Cu también produce efectos indeseados, siendo el más notable el fenómeno de hinchamiento que se produce durante la sinterización. Este fenómeno ha sido ampliamente estudiado por muchos autores<sup>[16, 17]</sup>.

Cuando se alcanzan los 1083°C, el Cu funde, introduciéndose en la red de poros y por borde de grano para después difundir en las partículas de hierro. Este flujo de Cu fundido desplaza las partículas de Fe y se introduce en borde de grano, provocando un aumento dimensional de la pieza conocido comúnmente como hinchamiento. El proceso está controlado predominantemente por la penetración del Cu líquido en borde de grano, siendo la magnitud de este crecimiento dependiente de la microporosidad interna. Cuanto mayor es la microporosidad, menor es la expansión y viceversa<sup>[18]</sup>.

No obstante, a través del estudio de los fenómenos que ocurren en la sinterización de este sistema se ha podido llegar a controlar la inestabilidad dimensional en gran medida mediante la adición de carbono.

El interés principal del carbono como aleante en pulvimetalurgia es que favorece la formación de una microestructura perlítica, mejorando la dureza y la resistencia de la pieza, hecho que además es potenciado en el sistema Fe-Cu-C por ser el Cu un elemento gammágeno y favorecer la formación de Fe- $\gamma$ , el cual al enfriarse se transforma en perlita<sup>[19]</sup>. En el caso del sistema Fe-Cu-C, además, permite controlar el anteriormente mencionado hinchamiento. La teoría más aceptada actualmente propone que, cuando se introduce C en el sistema Fe-Cu, se produce un aumento del ángulo diedro entre el Cu fundido y el Fe. El C segregado en los bordes de grano de Fe disminuye la energía interfacial sólido-sólido entre partículas, por lo que el ángulo diedro tiene que aumentar. El Cu queda entonces restringido en su movimiento, pues no puede penetrar entre las partículas ni entre los bordes de grano<sup>[17]</sup>. Consecuentemente, las partículas no se separan y el hinchamiento es evitado en gran medida, cuando no totalmente.

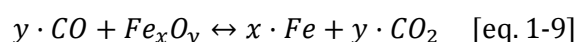
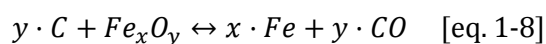
De entre todos los elementos aleantes que comúnmente se añaden al Fe, el C es el que más rápido difunde en su red. Su solubilidad es prácticamente despreciable en Fe- $\alpha$ , pero está muy favorecida una vez se produce la transformación en Fe- $\gamma$ . Sin embargo, hay que tener en cuenta que la temperatura de transformación propiamente dicha está fuertemente influenciada por la presencia de C. Por ejemplo, en Fe-0,8%C la temperatura de transición está en torno a los 730°C, comparados con los 910°C del Fe puro. Se podría pensar entonces que la velocidad de transformación del Fe depende de la velocidad a la que difunda el C en las partículas de Fe, sin embargo, esto no es cierto. Por continuar con el ejemplo anteriormente mencionado, hay estudios que demuestran que la transformación de fase en Fe-0,8%C ocurre a temperaturas por debajo de aquellas a las que se disuelven cantidades significativas de C<sup>[20]</sup>. Se ha comprobado que la transformación de fase es prácticamente total después de 60 min de sinterizado isoterma a 780°C. Tras un estudio metalográfico se pudo observar también que, al menos bajo una atmósfera de H<sub>2</sub>, sólo después de haber sinterizado a 900°C se forman cantidades apreciables de perlita (indicador de la disolución del C en el Fe) y que se necesita un tratamiento de al menos 60 min a 1000°C para llegar a una disolución completa del C. En el caso de una atmósfera de N<sub>2</sub>, se produce una disolución ligeramente más rápida, pero se requiere llegar a los 950°C para que se complete la disolución.

Este fenómeno es importante ya que, como norma general, el C disuelto no es un elemento activo en las superficies e interfases de materiales sometidos a alta temperatura<sup>[11]</sup>.

## EL PAPEL REDUCTOR DEL CARBONO<sup>[21]</sup>

La adición de C tiene también un efecto reductor sobre los óxidos que pudiera haber en el compacto, especialmente cuando el tratamiento térmico se produce bajo atmósferas inertes. La presencia de C también ayuda a la disminución de la presión parcial de O<sub>2</sub> en la atmósfera porque reacciona con él, formando CO o CO<sub>2</sub>.

Desde un punto de vista termodinámico, la reducción de un óxido de hierro mediante monóxido de carbono o carbono elemental sucede a través de reacciones carbotérmicas. Si la reducción ocurre por reacción del oxígeno con el carbono, se denomina *reacción carbotérmica directa* [eq. 1-8]; si por el contrario la reducción ocurre por reacción con el monóxido de carbono, se denomina *reacción carbotérmica indirecta* [eq. 1-9].

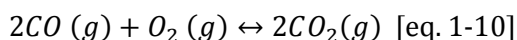


La reacción carbotérmica directa es poco eficiente ya que sólo se produce en aquellos puntos del sustrato donde el óxido esté en contacto físico con las partículas de grafito. La reacción carbotérmica indirecta, sin embargo, es mucho más eficiente porque se produce en fase gaseosa y es mucho más probable que tenga lugar, independientemente de la localización del óxido.

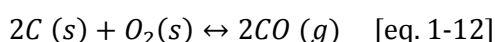
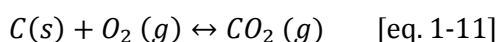
El diagrama de Ellingham-Richardson es una herramienta muy utilizada para conocer las condiciones termodinámicas bajo las que se producen los distintos procesos de oxidación y

reducción de un elemento y sus óxidos. En este caso, puede servir para entender el comportamiento de los diferentes compuestos del C durante un tratamiento térmico a través del denominado "Equilibrio de Boudouard".

La reacción de oxidación del CO está descrita mediante la ecuación:



La oxidación de carbono sólido está descrita por las siguientes reacciones:



El equilibrio de Boudouard es:

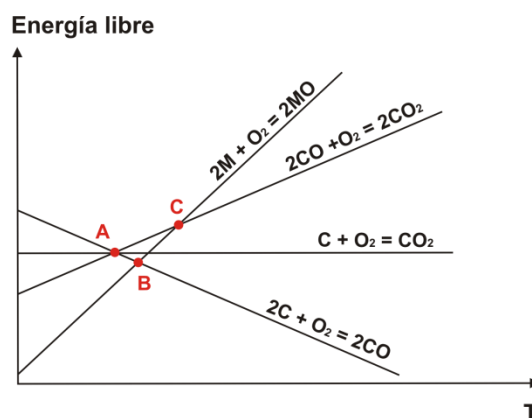
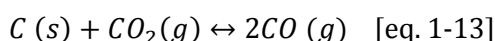


Fig. 1-6: Energía libre de las reacciones de oxidación del C y del CO frente a la temperatura. El equilibrio de Boudouard está representado por el punto A. Los puntos B y C representan respectivamente los puntos de equilibrio para la Oxidación/Reducción de un óxido metálico genérico MO<sup>[22]</sup>.

Cada una de las reacciones se corresponde con una línea en el diagrama de Ellingham-Richardson. La intersección marcada como punto A en la Fig. 1-6 corresponde al Equilibrio de Boudouard. Por encima de la temperatura de equilibrio, la reacción favorecida será la de formación de CO, mientras que por debajo lo será la de CO<sub>2</sub>.

Continuando con la Fig. 1-6, el punto B indica la temperatura a partir de la cual un óxido metálico se puede ser reducido mediante la reacción carbotérmica directa, mientras que el punto C indica la temperatura a partir de la cual el proceso reducción carbotérmica indirecta es posible.

De acuerdo con el diagrama de la Fig. 1-7, las mezclas de CO/CO<sub>2</sub> son más reductoras cuanto mayor sea el nivel de CO. A medida que aumenta la temperatura, esta condición se cumple de manera más satisfactoria. Por otro lado, cuando la estabilidad termodinámica del CO aumenta, su efecto reductor disminuye<sup>[22]</sup>.

Hay que tener en cuenta que la energía de formación para el CO se vuelve más negativa a medida que aumenta la temperatura debido al incremento de entropía al formarse 2 moles de CO de cada mol de O<sub>2</sub>, mientras que para el resto de óxidos, incluida el H<sub>2</sub>O, el incremento de energía libre se hace cada vez menos

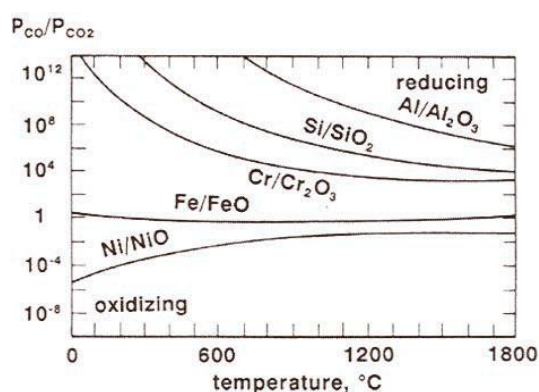


Fig. 1-7: Relación entre la presión parcial de CO y de CO<sub>2</sub> frente a la temperatura para el equilibrio de varios metales y sus óxidos<sup>[1]</sup>.

negativo con la temperatura, esto es, los óxidos son menos estables, termodinámicamente hablando<sup>[23]</sup>.

Debe quedar claro entonces que la formación de CO y CO<sub>2</sub> implica la oxidación del carbono del compacto. Esta formación de óxidos está directamente relacionada con una pérdida de masa por parte del compacto. Se ha demostrado que para aceros al carbono en atmósferas inertes existen tres rangos de temperatura en los que la formación de gas asociada con pérdida de masa ocurre de forma preferente<sup>[20]</sup>. El primer intervalo, entre los 500 y los 600°C, está asociado fundamentalmente con la desorción de agua o la descomposición de hidróxidos, siendo las temperaturas más favorables los 150°C para el primer caso y los 450°C para el segundo. En el mismo rango de temperaturas también se produce CO<sub>2</sub>, con un máximo entre los 350 y los 400°C. El segundo intervalo se produce entre los 680 y los 750°C, y está ligado a formación de CO. El último intervalo, entre los 950 y los 1100°C se asocia también con la formación de CO, siendo éste el rango de temperaturas en el que mayor pérdida de masa se produce.

Para aceros aleados estándar como el Fe-Mo, Fe-Cu o Fe-Ni-Cu; el comportamiento de degasificación es muy similar al del sistema Fe-C. Ocurre sin embargo un hecho muy llamativo, ya que el cambio típico en la temperatura de transición de Fe- $\alpha$  a Fe- $\gamma$  provocado por la adición de elementos alfaógenos o gammaógenos se corresponde con una variación en el mismo sentido en el segundo intervalo<sup>[24]</sup>.

El proceso de infiltración requiere que la reducción de los óxidos se produzca tanto superficialmente como en el interior de los poros del sustrato.

### 1.5.2 Propiedades de la atmósfera

La atmósfera tiene un papel esencial en el control del mojado. Entre los muchos usos que se le dan en sinterización, se pueden identificar algunos particularmente importantes:

- Algunos procesos de conformación del compacto en verde usan materiales orgánicos para aportar cohesión o lubricación. Una atmósfera apropiada ayuda a acelerar el proceso de eliminación a bajas temperaturas de estos compuestos.
- Muchos materiales, como los carburos cementados y los aceros, requieren un control exacto del contenido de carbono para asegurar las propiedades finales. Para ello, es necesario prestar especial atención a las concentraciones de oxígeno, agua, dióxido de carbono, monóxido de carbono y metano a lo largo del proceso..
- En contacto con el aire, los metales tienden a crear una capa de óxido en su superficie. La atmósfera es uno de los agentes que pueden reducir estos óxidos de forma que en la interfase líquido- sólido únicamente exista el metal y la fase líquida.
- Muchos metales son inestables a altas presiones de vapor durante la sinterización. Una atmósfera protectora puede inhibir la volatilización de componentes y la consecuente alteración en la composición final.

- En otras ocasiones lo que interesa es justo lo contrario, que la propia atmósfera favorezca la volatilización de compuestos contaminantes o la eliminación de la porosidad. En estos casos se utilizan bombas para crear el vacío.

La mayoría de los casos anteriormente mencionados tienen relación con el ángulo de contacto, ya sea directa o indirectamente, porque influyen en las interfases. La atmósfera tiene un efecto muy relevante en el ángulo de contacto. La composición de la atmósfera afecta directamente al comportamiento de mojado e infiltración porque puede influir en la química del sustrato y del líquido.

De entre todos los posibles efectos que se pueden conseguir variando la composición de la atmósfera, el más importante cuando se trata de experimentos de mojado e infiltración a altas temperaturas es, normalmente, el control sobre la formación y eliminación de óxidos. Se sabe que las películas de óxido en sólidos metálicos actúan como barreras para el mojado de metales líquidos, por lo que si existen óxidos es de esperar que los ángulos de contacto sean grandes<sup>[11]</sup>.

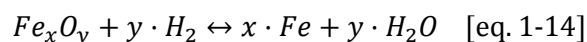
Desde un punto de vista puramente termodinámico, la condición de equilibrio entre un metal y su óxido en contacto con oxígeno gaseoso a una cierta temperatura indica que la reducción del óxido metálico ocurrirá cuando  $PO_2^{atmósfera} < PO_2^{óxido}$ , donde  $PO_2^{óxido}$  representa la presión de disociación del óxido y  $PO_2^{atmósfera}$  la presión parcial de oxígeno de la atmósfera<sup>[22]</sup>.

Los problemas relacionados con la oxidación pueden ser solventados mediante el uso de atmósferas protectoras, pero la eliminación de capas de óxido necesita de ambientes con muy bajo potencial de oxidación o reductores. Por ejemplo, el vacío es una atmósfera efectiva debido a su alta eficiencia para eliminar la humedad y otros productos gaseosos de reducción, como el CO<sup>[25]</sup>. Aunque se suele aceptar que el vacío es una atmósfera inerte, se pueden producir algunos fenómenos indeseables como la volatilización de ciertos constituyentes del sistema o reacciones entre el sistema y la atmósfera residual. En los procesos industriales no es común llegar a vacíos muy altos ya que no es práctico, por lo que quedan trazas de algunos gases. Los valores típicos de vacío están entre  $10^{-4}$  y  $10^{-7}$  atm. En muchos casos, la combinación de una baja presión parcial de oxígeno junto con la extracción continua de los gases de la cámara puede llevar incluso a la reducción de los óxidos existentes, pues provoca la evaporación y la disociación de las capas de óxido al formarse otros óxidos volátiles<sup>[1]</sup>.

Los gases inertes, como el Ar o el He, son muy efectivos como atmósfera protectora; el inconveniente es que son caros. Al igual que en el caso del vacío, pueden darse situaciones en las que se produzca cierta reducción de óxidos aunque la atmósfera sea neutra, por ejemplo, por alcanzar muy altas temperaturas o porque la presión parcial de oxígeno sea muy baja; sin embargo, el potencial de reducción es muy pequeño comparado con atmósferas realmente reductoras. Excepto en los casos en los que se puede producir nitruración, el N<sub>2</sub> se comporta como un gas inerte durante la sinterización. Es un elemento usado ampliamente en la industria como atmósfera, ya sea individualmente o mezclado en altas proporciones con otros compuestos como el metano, el CO, alcohol o H<sub>2</sub>.

En términos de poder de reducción, el H<sub>2</sub> puro es el elemento más favorable siempre y cuando se asegure una atmósfera pura mediante la eliminación del vapor de agua. El agua disminuye la efectividad del H<sub>2</sub> para reducir óxidos y aumenta el carácter decarburizador de la misma.

En una atmósfera de hidrógeno, la reducción de los óxidos ocurre según la ecuación [eq. 1-14]. La viabilidad termodinámica de esta reacción dependerá de la relación de presiones parciales de H<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O y de la temperatura. Para el caso del Fe, la ecuación genérica rige la reducción de sus óxidos es la siguiente:



Como se comentó al hablar del carbono como agente reductor, el CO es más estable a medida que aumenta la temperatura, al contrario que el resto de óxidos, lo que hace que sea más efectivo como agente reductor a altas temperaturas. Sin embargo, a bajas temperaturas es el H<sub>2</sub> el que es más efectivo como agente reductor, generando H<sub>2</sub>O<sup>[23]</sup>. En concreto, para el caso del H<sub>2</sub> la etapa de reducción se produce alrededor de los 400°C.

De acuerdo con el diagrama de la Fig. 1-8, las mezclas de H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O son más reductoras cuanto mayor sea el nivel de H<sub>2</sub>.

Normalmente se usan mezclas de N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> con una proporción de N<sub>2</sub> entre el 80 y el 95% en volumen. Esto abarata sensiblemente la atmósfera a la vez que elimina el problema de explosiones relacionado con el H<sub>2</sub> a altas concentraciones.

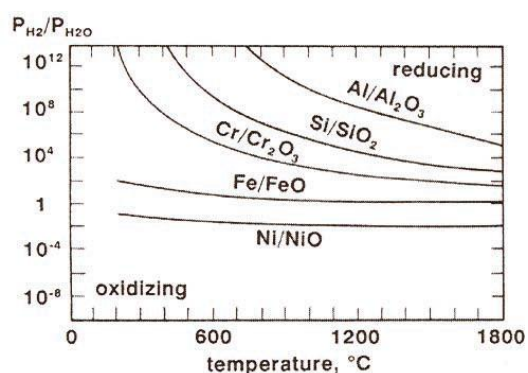


Fig. 1-8: Relación entre la presión parcial de H<sub>2</sub> y de H<sub>2</sub>O frente a la temperatura para el equilibrio de varios metales y sus óxidos<sup>[1]</sup>.

### 1.5.3 Características del sustrato

Las características físico-químicas del sustrato sobre el que se realizan los experimentos son muy influyentes en el comportamiento de la gota. No sólo porque puedan contar con impurezas que afecten al mojado, sino porque incluso para un mismo material puro, distintas características superficiales provocan ángulos de contacto muy diferentes.

La rugosidad es un factor físico que tiene una influencia directa en el ángulo de mojado final, afectando a la histéresis del mismo. Se estudió el efecto de la rugosidad de varios metales no reactivos sobre α-alúmina de alta pureza, observando que la ésta aumentaba al aumentar la rugosidad, hasta valores de 500 nm, y a partir de ahí disminuía tendiendo a cero al transformarse la interfase líquido-sólido en una superficie "composite"<sup>[26]</sup>. No ha sido sino con sustratos monocristalinos o amorfos de alta pureza con rugosidades aleatorias del orden de unos pocos nanómetros que se han conseguido valores de ángulo de avance cercanos al valor teórico de θ por unos pocos grados de diferencia<sup>[27]</sup>.

La presencia de bordes de grano, sobre todo en sustratos usados para experimentos de gota sésil suelen provocar diversas complicaciones. En un estudio sobre el comportamiento del Cu en sustratos mono y policristalinos de  $\alpha$ -alúmina mediante la técnica de la gota sésil se observó que los valores de  $\theta_a$  medidos en monocristales de alúmina, con  $R_a=15\text{nm}$  se encontraban entre los  $128^\circ$  y los  $134^\circ$ ; mientras que en sustratos policristalinos la variación estaba entre  $130^\circ$  y los  $160^\circ$ . Se demostró que la escasa repetibilidad no es debida a la rugosidad media de los sustratos policristalinos, sino a defectos localizados, que pueden modificar el mojado<sup>[11]</sup>. Este tipo de defectos pueden ser huecos causados por la descohesión de los granos durante el pulido, pequeños poros, muchas veces presentes en materiales sinterizados, o incluso arañosos. Todos ellos son defectos importantes que pueden fijar la línea triple e impedir el esparcimiento de la gota. El uso de sustratos policristalinos puede llevar además a un aumento de la rugosidad por desgaste de borde de grano (grain boundary grooving), un proceso que ocurre rápidamente en superficies metálicas a temperaturas por encima de la mitad del punto de fusión del metal<sup>[28]</sup>.

Por estos motivos es necesario asegurar unas condiciones superficiales lo más parecidas posibles a la hora de comparar el comportamiento de la gota entre diferentes sustratos. Es más, no sólo habría que tener en cuenta el proceso de acabado dado a la superficie; el propio conformado de la probeta también puede influir en el resultado final. Sería pues razonable comparar sustratos obtenidos mediante un mismo proceso de conformado, por ejemplo mediante el mismo proceso pulvimetalúrgico, pero no entre un sustrato de este tipo y otro obtenido mediante colada pues es de esperar que el primero tenga algo de porosidad abierta que pueda interaccionar con la gota.



## 2 Motivación y Objetivos

La industria pulvimetalúrgica tiene un gran interés en desarrollar nuevos sistemas de aleación con los que obtener productos con mejores propiedades a un mejor precio. Idealmente, se busca poder conseguir diseñar sistemas con propiedades seleccionadas "a medida" para cada aplicación.

El objetivo de este proyecto es establecer un primer marco de referencia que permita sistematizar el estudio de los factores que afectan a la sinterización con fase líquida, para poder así predecir el comportamiento de nuevos sistemas de aleación. Para ello, se han tomado dos sistemas ampliamente estudiados en pulvimetalurgia, el Fe-Cu y el Fe-C-Cu. Debido a que la literatura disponible se centra en el comportamiento de estos sistemas desde un punto de vista estático, se ha decidido estudiar su comportamiento a mojado desde un punto de vista dinámico, es decir, se ha estudiado la evolución en el tiempo del ángulo de contacto del Cu cuando se somete a un calentamiento continuo y su evolución a la hora de infiltrar en un sustrato poroso.

A partir de estos experimentos se pretende:

- Estudiar la evolución con el tiempo del ángulo de contacto en función del potencial reductor de la atmósfera.
- Estudiar el efecto de la topografía superficial en la evolución del ángulo de contacto del Cu.
- Estudiar el efecto del C en el comportamiento a mojado e infiltración del Cu líquido.
- Identificar posibles sinergias entre estos factores.

### 3 Materiales y métodos

La evaluación del comportamiento del Cu líquido se ha realizado a partir de los resultados de dos tipos de experimento. En primer lugar, mediante ensayos de mojado se ha observado la evolución del ángulo de contacto con el tiempo bajo distintas combinaciones de sustrato y atmósfera. En segundo lugar, mediante ensayos de infiltración se ha evaluado la velocidad de penetración de la gota de Cu en un sustrato de Fe poroso y cómo esta velocidad se ve influenciada por la composición del sustrato.

Para el estudio del mojado se utilizaron dos tipos diferentes de sustrato: sustratos pulvimetalúrgicos y sustratos densos. Se ha denominado sustrato "pulvimetalúrgico" a aquel elaborado mediante técnicas pulvimetalúrgicas a partir de un polvo metálico; mientras que un sustrato se ha considerado "denso" cuando ha sido obtenido mediante alguna técnica tradicional, como pudiera ser la colada, cuyos productos finales no poseen una porosidad interna inherente o ésta es despreciable. Respecto a las atmósferas, se han elegido dos tipos distintos: una atmósfera neutra (Ar) y otra reductora ( $N_2-10H_2$ ). Como referencia, sobre sustratos densos se han realizado además ensayos de mojado en el vacío.

En el estudio de la infiltración se tomaron únicamente sustratos pulvimetalúrgicos, con las mismas características composicionales que los del estudio de mojado. En todos los casos se ha empleado una atmósfera reductora de  $N_2-10H_2$  para eliminar en la medida de lo posible los óxidos. Para emular las condiciones de porosidad del entorno en las que se produce una sinterización con fase líquida convencional, se han realizado los experimento sobre probetas en verde.

#### 3.1 Materiales

La composición química del sustrato depende fundamentalmente de la calidad de las materias primas elegidas y del proceso mediante el cual sea fabricado. Se considera material base al componente mayoritario del sustrato. El material base de todos los sustratos estudiados es hierro, y como único aditivo se ha utilizado carbono en distintas proporciones. En la Tabla 3-1 se especifican las características de los materiales empleados para fabricar los sustratos. En la misma tabla también se recogen las características del polvo de cobre utilizado como formador de fase líquida.

Materiales usados para sustratos pulvimetalúrgicos	
Polvo de Fe	Polvo de hierro puro atomizado en agua. Calidad ASC 100.29 (Höganäs AB, Suecia) <sup>[29]</sup>
Polvo de Grafito	Grafito natural UF4
Materiales usados para sustratos densos	
Fe puro	Fe Metálico GRADO EFP (Cometal S.A.); a partir de ahora, Fe EFP
Acero al carbono	Acero UNE F1150, 0,5%C
Materiales usados como formador de fase líquida	
Polvo de Cu	Polvo de Cobre calidad Powder International Cu165. Fundido en atmósfera de Ar a 1100°C

Tabla 3-1: Materiales.

## 3.2 Procesado de los sustratos

La Tabla 3.2 presenta los diferentes sustratos que se emplearon para fabricar cada uno de los tipos de probeta necesarios en los ensayos de mojado e infiltración, así como las características finales una vez procesadas. A menos que se especifique lo contrario, los porcentajes de las composiciones se expresan en % en peso.

Tipo de ensayo	Tipo de sustrato	Composición		Características tras procesado
MOJADO	PULVIMETALÚRGICO (SINTERIZADO)	ASC 100.29	Fe	$\rho=7,4 \text{ g/cm}^3$ Porosidad Abierta = 4% Ra= 0,11 $\mu\text{m}$ ; Rz= 1 $\mu\text{m}$
		ASC 100.29 0,6% Grafito UF4	Fe+ 0,6 % C	$\rho=7,2 \text{ g/cm}^3$ Porosidad Abierta = 8% Ra= 0,11 $\mu\text{m}$ ; Rz= 1 $\mu\text{m}$
		ASC 100.29 1,2% Grafito UF4	Fe + 1,2 % C	$\rho=7,3 \text{ g/cm}^3$ Porosidad Abierta = 5% Ra= 0,11 $\mu\text{m}$ ; Rz= 1 $\mu\text{m}$
	DENSO	Fe EFP	Fe	$\rho=7,9 \text{ g/cm}^3$ Ra= 0,09 $\mu\text{m}$ ; Rz= 0,8 $\mu\text{m}$
		Acero UNE F1150	Fe+ 0,5 % C	$\rho=7,9 \text{ g/cm}^3$ Ra= 0,09 $\mu\text{m}$ ; Rz= 0,8 $\mu\text{m}$
INFILTRACIÓN	PULVIMETALÚRGICO (EN VERDE)	ASC 100.29	Fe	$\rho=7,2 \text{ g/cm}^3$ Porosidad Abierta = 8% Ra= 0,8 $\mu\text{m}$ ; Rz= 11 $\mu\text{m}$
		ASC 100.29 0,6% Grafito UF4	Fe+ 0,6 % C	$\rho=7,2 \text{ g/cm}^3$ Porosidad Abierta = 9% Ra= 0,8 $\mu\text{m}$ ; Rz= 11 $\mu\text{m}$
		ASC 100.29 1,2% Grafito UF4	Fe + 1,2 % C	$\rho=7,3 \text{ g/cm}^3$ Porosidad Abierta = 5% Ra= 0,8 $\mu\text{m}$ ; Rz= 11 $\mu\text{m}$

Tabla 3-2: Tipos de sustrato empleados en los ensayos y características tras el procesado.

### 3.2.1 Sustratos densos

Los sustratos densos, se utilizaron directamente tal y como vinieron de fábrica.

La preparación de cualquier probeta de un sustrato denso se limita a las etapas de desbaste, pulido y limpieza por ultrasonidos. Ya que los sustratos son usados sin ninguna modificación composicional, sólo es necesario preparar la superficie para el experimento de mojado, eliminando los posibles residuos e impurezas que hubiera adheridos y asegurando que la superficie sea uniforme. Se utilizaron dos tipos de probeta para los sustratos densos, conformadas a partir de los materiales suministrados por el proveedor. En el caso del Acero UNE F1150, las probetas finales consistieron en discos de 40 mm de diámetro y 20 mm de grosor, mientras que las probetas de Fe EFP se fabricaron a partir de flejes, siendo su forma final rectángulos de 30x45 mm y 4 mm de grosor.

### 3.2.2 Sustratos pulvimetalúrgicos

Para fabricar los sustratos pulvimetalúrgicos se realizaron tres mezclas distintas con cantidades crecientes de carbono, tal y como indica la Tabla 3-2. Las mezclas se introdujeron durante una hora en una túbula para su homogenización. Con estas mezclas se fabricaron cinco tipos de probeta para los ensayos de mojado y tres para los de infiltración. La preparación de una probeta depende de si el ensayo es de mojado o de infiltración.

El procesado de una probeta pulvimetalúrgica es más elaborado que el de una densa, variando en función del tipo de ensayo que se quiera realizar con ella. Los ensayos de infiltración se llevan a cabo sobre probetas en verde, esto es, compactadas; sin embargo, en el caso de un ensayo de mojado la probeta ha de ser compactada, sinterizada, desbastada y pulida.

#### *I. Compactación*

Los sustratos en verde son discos de aproximadamente 16 mm de diámetro y 4 mm de espesor. Se obtuvieron mediante un proceso de compactación en prensa manual uniaxial de matriz de doble efecto.

Todas las probetas utilizadas como sustrato pulvimetalúrgico se someten a una presión aproximada de 800 MPa. Una vez se alcanzan los 800 MPa, las probetas se mantienen 15 segundos a esa presión. Acto seguido, se disminuye lentamente la presión y se expulsa el sustrato ya compacto.

Para evitar el gripado del conjunto matriz-punzón se lubrican las paredes con estearato de cinc. Este compuesto, de fórmula molecular  $C_{36}H_{70}O_4Zn$ , es un lubricante ampliamente utilizado en la industria como desmoldante. En pulvimetalurgia, los lubricantes suelen incorporarse en pequeñas cantidades al polvo del metal que se vaya a compactar, no obstante, puesto que en este estudio se quiere minimizar el efecto de cualquier aditivo que no sea el grafito propio de cada una de las mezclas, se ha optado por lubricar únicamente las paredes del troquel. De esta forma sólo una pequeña cantidad de producto queda adherida a la superficie del compacto, la cual además es eliminada en gran medida en la etapa de limpieza y en su práctica totalidad en las primeras fases de calentamiento en el horno.<sup>[30],[31]</sup>

#### *II. Sinterización*

La sinterización de los sustratos usados para el mojado se realizó en atmósfera de nitrógeno-hidrógeno de composición  $N_2-10H_2-0.1CH_4$  (vol.%) en un horno tubular.

El ciclo al que se someten las probetas se divide en tres fases. En la primera fase, el horno se calienta a una velocidad constante de  $10^\circ C/min$  desde temperatura ambiente hasta  $1250^\circ C$ . Una vez llegado a la temperatura de sinterización, el sistema se mantiene a temperatura constante durante 1 hora, tras la cual se procede a una última fase, la de enfriamiento, que se realiza a una velocidad de aproximadamente  $10^\circ C/min$ .

#### *III. Preparación de la superficie de los sustratos*

Previo al estudio de mojado es necesario preparar la superficie de los sustratos. El objetivo es conseguir una superficie uniforme de rugosidad controlada. Para ello, se realiza en primera instancia una etapa de desbaste, seguida de otra etapa de pulido.

En sustratos pulvimetalúrgicos, además, el desbaste puede cumplir un cometido adicional: cerrar la porosidad abierta de la superficie de la probeta, de forma que se evite en la medida de lo posible la infiltración del cobre cuando funda, sobre todo en las fases iniciales.

El desbaste es un método de arranque basto de material mediante un medio abrasivo. Permite eliminar zonas de la superficie de la probeta que pudieran tener grietas, óxidos o simplemente estuvieran a distinto nivel.

Para realizar el desbaste se emplea una desbastadora rotativa de discos. Se usan sucesivamente discos de grano 180, 320, 400, 800 y 1200, girando 90 grados la probeta cada vez que se cambia de disco. Un aporte continuo de agua al disco permite arrastrar la viruta arrancada.

El pulido es un método de arranque fino de material mediante un medio abrasivo. Usado como fase complementaria al desbaste, permite conseguir superficies muy homogéneas y uniformes. De esta forma se asegura que todos los sustratos tienen unas características superficiales similares al inicio del experimento.

El pulido elimina las imperfecciones que hubiera podido dejar la última fase de desbaste y se lleva a cabo mediante una pulidora rotativa de paño.

Tras un pulido con polvo micronizado de alúmina de 1  $\mu\text{m}$  y otra fase con polvo de 0.3  $\mu\text{m}$  se obtiene la superficie especular y sin rayas que se busca para que la influencia de la rugosidad superficial sea lo más parecida posible en todos los sustratos.

Una vez se haya pulida, la probeta se limpia con agua y jabón para eliminar la grasa que hubiera podido quedar adherida y se termina con metanol y secado con aire.

La limpieza por ultrasonidos es el paso final en la preparación de las probetas. Se lleva a cabo momentos antes del ensayo de mojado. Es un método ampliamente utilizado que proporciona una limpieza profunda incluso en lugares poco accesibles, como poros y grietas.

Una cubeta de limpieza ultrasónica consiste en un recipiente relleno de una solución limpiadora, en este caso etanol, al cual se acopla un generador de ultrasonidos. El generador crea en el seno del líquido ondas de compresión de muy alta frecuencia, las cuales producen un efecto de cavitación en el líquido que arranca la suciedad mediante un cambio brusco de presión.

El tratamiento de limpieza por ultrasonidos tanto en el caso de probetas sinterizadas como densas fue de 15 minutos a 25°C.

### 3.3 Técnicas experimentales

Existen dos variables relacionadas con los sustratos cuyo efecto se quiere observar: la porosidad y el contenido de carbono.

Para comparar la porosidad se pueden contrastar las probetas de sustratos pulvimetalúrgicos, que presentan una porosidad inherente asociada a su conformado, frente a las de los sustratos densos, de porosidad virtualmente nula.

El contenido en carbono varía desde un valor cercano a 0% hasta un 1,2% para el caso de los sustratos pulvimetalúrgicos.; por su parte, se ha elegido un hierro con muy bajo contenido en carbono y un hierro de colada con un 0,5 % C para poder observar el efecto del carbono en los materiales densos.

La última variable cuyo efecto se ha querido estudiar ha sido la atmósfera. Se utilizaron tres tipos distintos de atmósfera: para los ensayos de infiltración se usó únicamente una atmósfera de Nitrógeno-Hidrógeno, mientras que para los de mojado se realizaron además ensayos en atmósfera de argón y en el vacío.

Tipo de atmósfera	Composición
Nitrógeno-Hidrógeno	N <sub>2</sub> -10H <sub>2</sub> -0.1CH <sub>4</sub> (vol.%)
Argón	Ar
Vacío	10 <sup>-2</sup> mbar

Tabla 3-3: Composición de las atmósferas

#### 3.3.1 Caracterización de los sustratos

Las características de rugosidad se han medido utilizando como referencia la norma UNE-EN ISO 4287:1999<sup>[32]</sup>, obteniéndose para cada caso los valores de rugosidad media (Ra) y altura máxima de perfil (Rz).

La densidad de los compactos pulvimetalúrgicos se ha medido mediante diferentes métodos para poder explicar el grado de densificación antes y después de la sinterización, así como el tipo y volumen de porosidad que existe. Como referencia para el cálculo de las distintas densidades se ha utilizado la norma UNE-EN ISO 2738:2000<sup>[33]</sup>.

La densidad máxima que se toma como referencia en estos casos es la teórica ( $\rho_{\text{Teórica}}$ ), esto es, la densidad que tendría el compacto si la porosidad fuera nula. Se calcula mediante la siguiente ecuación (eq 3-1), a partir de las densidades de los componentes y de sus porcentajes en peso.

$$\rho_{\text{Teórica}} = \frac{100}{\sum \frac{w_i}{\rho_i}} \quad \text{eq. 3-1}$$

La norma describe el método de Arquímedes como una forma de cálculo de la densidad que tiene en cuenta la posible porosidad del compacto. El procedimiento sigue cuatro pasos:

1. Pesado de la probeta en seco, con lo que se obtiene el valor  $m_1$ .
2. Sellado de la porosidad superficial mediante una laca, de forma que se evite la penetración del agua en la probeta.
3. Una vez la laca está seca, pesado de la probeta lacada, con lo que se obtiene el valor  $m_2$ .
4. Inmersión en el agua y pesado de la probeta lacada. Se obtiene el valor  $m_3$ .

Sabiendo que la densidad de la laca utilizada como sellante es de  $1,2 \text{ g/cm}^3$ , se introducen los datos en la ecuación 3-2 que da como resultado la densidad de Arquímedes ( $\rho_{\text{Arquímedes}}$ ).

$$\rho_{\text{Arquímedes}} = \frac{m_1}{\left(\frac{m_2 - m_3}{\rho_{\text{Agua}}}\right) - \left(\frac{m_2 - m_1}{\rho_{\text{Laca}}}\right)} \quad \text{eq. 3-2}$$

La densidad relativa de las muestras, representada por la ecuación 3-3, se obtiene de dividir la densidad de Arquímedes entre la densidad teórica. En otras palabras, la densidad relativa es la densidad que tiene en cuenta la totalidad de los poros entre la densidad ideal que tendría un material de composición dada y sin porosidad.

$$\rho_{\text{Relativa}}(\%) = \frac{\rho_{\text{Arquímedes}}}{\rho_{\text{Teórica}}} \cdot 100 \quad \text{eq. 3-3}$$

A partir de las densidades se puede calcular la porosidad del compacto. La porosidad total de un material pulvimetalúrgico se puede estimar a través la ecuación 3-4.

$$P_{\text{Total}}(\%) = \left(1 - \frac{\rho_{\text{Arquímedes}}}{\rho_{\text{Teórica}}}\right) \cdot 100 \quad \text{eq. 3-4}$$

La porosidad total se puede dividir a su vez en porosidad abierta y porosidad cerrada. Para calcular esta última, es necesario medir la densidad utilizando un picnómetro de helio. Este dispositivo consiste en una cámara de volumen conocido en la que se introduce un cuerpo de masa también conocida. La cámara se llena de Helio, que tiende a ocupar todo el espacio disponible dejado por el cuerpo. Por tanto, una vez llena la cámara, se puede obtener por comparación con el volumen original el volumen real que ocupa el cuerpo. Como el Helio difunde por la porosidad abierta del compacto hasta llenarla por completo, se deduce que mediante esta técnica se puede medir el volumen del compacto pulvimetalúrgico teniendo en cuenta únicamente la porosidad cerrada, es decir, aquella que no está conectada con el exterior.

Una vez sabido el volumen, se puede calcular de forma sencilla la densidad medida por el picnómetro ( $\rho_{\text{Picnómetro}}$ ), ya que el peso de la probeta es conocido, e introducirla en la ecuación 3-5 para obtener la porosidad cerrada.

$$P_{\text{Cerrada}}(\%) = \left(1 - \frac{\rho_{\text{Picnómetro}}}{\rho_{\text{Teórica}}}\right) \cdot 100 \quad \text{eq. 3-5}$$

La porosidad abierta es el resultado de hacer la diferencia entre la porosidad total y la porosidad cerrada, como indica la ecuación 3-6.

$$P_{\text{Abierta}}(\%) = P_{\text{Total}} - P_{\text{Cerrada}} \quad \text{eq. 3-6}$$

### 3.3.2 Ensayos de mojado e infiltración

#### *I. Equipo de medida del ángulo de contacto*

Tanto los ensayos de mojado como los de infiltración se llevaron a cabo mediante un equipo DSAHT ("Drop Shape Analysis system for High Temperatures") diseñado y fabricado por la empresa Krüss.

El equipo consiste en un horno tubular con elementos calefactores de  $\text{MoSi}_2$  que calienta un tubo alojado en su interior de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sinterizada altamente densificada o "Tubo de trabajo". A este conjunto se le acopla un módulo especial, denominado "Módulo de ángulo de contacto", consistente en dos cabezales con cierre por brida que se sitúan a ambos lados del horno. El cabezal portamuestras está constituido por un sistema de iluminación, un termopar y una bandeja portamuestras que se mueve sobre unos raíles, facilitando así la manipulación de las probetas. Por su parte, el otro cabezal permite la observación de la muestra gracias a una ventana a la que se acopla una cámara, la cual está a su vez conectada a un ordenador desde el que se puede monitorizar el proceso en curso. Ambos cabezales disponen de adaptadores para conectar las tomas de gas y para realizar el vacío.

El equipo está preparado para trabajar a altas temperaturas y bajo diversas presiones de gas, en particular, con la configuración utilizada para estos ensayos es posible mantener la estanqueidad, ya sea presurizado o en condiciones de vacío, hasta los  $1400^\circ\text{C}$ . La máxima velocidad de calentamiento para la que el horno está diseñado es de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta los  $800^\circ\text{C}$  y de  $3\text{-}5^\circ\text{C}/\text{min}$  a partir de los  $800^\circ\text{C}$ .

Todo el proceso de calentamiento se programa a través de una "Unidad de control" conectada al horno, con la que se controla la velocidad de calentamiento y se monitoriza la temperatura y la presión dentro del tubo de trabajo.

El ordenador recibe las imágenes de la cámara y mediante el software Drow-Shape-Analysis se realiza el análisis de cada fotograma, pudiendo variar la velocidad de muestreo hasta un máximo de 48 fps (fotogramas por segundo) que equivale aproximadamente a una imagen cada 21ms.

#### *II. Métodos de caracterización de la gota*

A lo largo de los últimos 20 años, el estudio de fenómenos superficiales mediante procesamiento digital de imágenes de video ha ido ganando popularidad gracias a los continuos avances tecnológicos, computacionales y metodológicos desarrollados en esta materia. Muchos métodos de estudio de este tipo de fenómenos se basan en la información obtenida a partir del perfil de las interfases de los sistemas inspeccionados; siendo hasta la fecha los métodos basados en el procesamiento digital de imágenes de gota sésil los que presentan como más exactos, especialmente cuando se trata de medir ángulos de contacto entre fases mayores de  $20^\circ$ <sup>[34]</sup>.

Originalmente, las aplicaciones del procesamiento digital de imágenes para medición de ángulos de contacto tuvieron como objetivo la automatización de los métodos clásicos basados en la medida de diversas dimensiones características. No obstante, debido al rápido desarrollo de la capacidad computacional de los ordenadores, se vio la oportunidad de procesar perfiles



interfaciales completos, pudiéndose manejar eficazmente de 500 a 2000 puntos a lo largo del perfil. Este nuevo nivel de resolución hizo posible implementar la solución numérica de la ecuación de Laplace, que unida a un adecuado sistema de optimización permitió no sólo mejorar la obtención del ángulo de contacto, sino otras muchas características como la tensión interfacial o el área interfacial<sup>[34]</sup>.

El software de análisis de la forma de la gota utilizado para este propósito, denominado DSA1, permite entre otras cosas la grabación secuencial de imágenes de gotas y la posterior determinación del ángulo de contacto que forman con el sustrato; también puede ser utilizado para el cálculo de la altura de la gota, y con él la velocidad de infiltración de la misma.

El programa se basa en el análisis de los niveles de gris de la imagen para segmentarla en distintas partes y poder definir propiamente los límites físicos de las distintas fases. Una de las técnicas más extendidas, y en la que se basa este programa para hacer sus cálculos, es la denominada "Thresholding". Esta técnica se basa en comparar los niveles de gris en cada pixel con un valor umbral que puede ser definido mediante distintos métodos. En este caso, el programa usa la segunda derivada de los niveles de gris para definir el cambio máximo de color; tomando el valor de gris que corresponda a este cambio máximo como valor umbral<sup>[35],[36]</sup>.

La envolvente de puntos obtenida o frontera entre fases se aproxima mediante distintos modelos matemáticos a una curva; curva que será utilizada por el programa para realizar todos los cálculos referentes al ángulo de contacto y altura de la gota. Para ello, y dependiendo del tipo de algoritmo elegido, puede ser necesario evaluar la gota completa, parte de ella o únicamente el área de contacto entre fases. No obstante, todos los métodos coinciden en calcular el ángulo de contacto como la  $\tan\theta$  en la intersección de la línea de contorno de la gota con la interfase entre la gota y el sustrato, también llamada línea base.

El software empleado permite evaluar el ángulo de contacto mediante los métodos que se explican a continuación<sup>[36]</sup>:

### **1. Método de la tangente 1**

Este método ajusta el perfil completo de la gota sésil a la ecuación general de una sección cónica. La derivada de esta ecuación en el punto de intersección de la línea de contorno con la línea base da como resultado la pendiente en el punto triple, y por consiguiente el ángulo de contacto. Es un método adecuado para ángulos de contacto dinámicos

### **2. Método de la tangente 2**

Ajusta los extremos del perfil de la gota a una función polinómica del tipo  $(y=ax+bx^2+cx^{0.5}+d/\ln x+e/x^2)$ . La pendiente en el punto triple, a partir de la cual se calculará el ángulo de contacto, se determina mediante métodos iterativos.

Es un método matemáticamente preciso, pero sensible a las distorsiones en el área de contacto entre fases causadas por contaminantes o irregularidades superficiales del sustrato. Es un método adecuado para el cálculo de ángulos de contacto dinámicos, pero requiere una calidad de imagen excelente.

### **3. Método de la Altura-Anchura (Height/Width Method)**

Este método es apropiado para calcular la altura y la anchura de una gota. Para hacer estos cálculos se vale de un rectángulo que encuadra a la gota. Puede calcular también el ángulo de contacto bajo la hipótesis de que el contorno de la gota encuadrado es una circunferencia. El método será tanto más preciso cuanto más pequeña sea la gota. El método de la Altura-Anchura no es adecuado para gotas dinámicas. También tiene la desventaja de que considera las gotas simétricas, por lo que se obtiene el mismo ángulo de contacto a ambos lados, incluso cuando existan diferencias apreciables entre ellos.

### **4. Método del Ajuste Circular (Circle Fitting)**

A igual que en el método de la Altur-Anchura, este método también asume que el contorno es una circunferencia, sin embargo, el ángulo de contacto no se calcula usando un rectángulo, sino adaptando el contorno de la gota a la función de un segmento circular. Este método es muy adecuado para ángulos de contacto pequeños (menores de  $30^\circ$ )

### **5. Método de Young-Laplace (Sessile Drop Fitting)**

El método más complejo, pero teóricamente el más exacto. Se evalúa todo el contorno de la gota en el cálculo del ángulo de contacto pero, además, el ajuste del contorno introduce una corrección que tiene en cuenta el hecho de que la forma de la gota no es solamente influenciada por efectos interfaciales, sino que también es distorsionada por el peso del líquido que contiene. Una vez se ha ajustado el contorno mediante la ecuación de Young-Laplace, el ángulo de contacto es determinado como la pendiente de la línea de contorno en el punto triple. Este método también asume gotas simétricas.

En principio, todos vídeos de los estudios de mojado son analizados mediante los cinco métodos, mientras que los vídeos de infiltración solamente son analizados con el método de Altura-Anchura y el método de Ajuste Circular, que son los que pueden obtener datos sobre la altura de la gota.

La calidad de la imagen es un factor crítico cuando se trata de calcular correctamente cualquier parámetro relacionado con la gota. Siguiendo las directrices marcadas por el manual, se procura de la gota ocupe aproximadamente 2/3 de la imagen, permanezca nítida y sin reflejos en sus bordes y con un nivel de gris uniforme a lo largo de toda la línea base. Como dato de interés, mencionar que la línea base siempre se posicionó manualmente.

La velocidad de muestreo utilizada en todos los experimentos, tanto de mojado como de infiltración, es de 12,5 fps (frames per second). Las características de hardware del equipo permiten bajo estas condiciones 2000 fotogramas por vídeo, lo que supone vídeos de 160 segundos. En algunos casos fue necesario tomar más de un vídeo para poder seguir la evolución completa de la gota.

### **III. Ensayos de Mojado**

El experimento de mojado consiste en calentar progresivamente una muestra de Cu depositada sobre un sustrato, y observar la evolución del ángulo de contacto del Cu en función de la temperatura desde que funde hasta que la gota de metal fundido se estabiliza, esto es, el ángulo de contacto deja de variar.

Los ensayos sobre sustratos pulvimetalúrgicos se realizaron bajo atmósfera de argón y bajo atmósfera de nitrógeno-hidrógeno, mientras que los ensayos sobre sustratos densos se hicieron además bajo condiciones de vacío. En total se emplearon cinco tipos de sustrato diferentes, cada uno de cuales fue sometido al mismo ciclo térmico, independientemente de la atmósfera utilizada.

La metodología de este experimento sigue los siguientes pasos:

- Se introduce en el horno la probeta del sustrato elegido con una muestra de Cu encima.
- Se cierra el horno y se hace el vacío en su interior hasta estabilizarlo a  $10^{-2}$  mbar.
- Se llena el horno con el gas adecuado y se purga dos veces más. En el caso del vacío, se purga con argón y se realiza el vacío.
- Se calienta el horno a máxima potencia hasta que en sensor de temperatura marca los 300°C.
- De 300 a 800°C se continúa el calentamiento a una velocidad de 10K/min.
- De 800°C en adelante, se disminuye la velocidad de calentamiento a 5K/min.
- Cuando el sensor de temperatura marca los 1083°C, se comienza a grabar.
- La grabación se detiene entre los 1110°C y los 1115°C para asegurar que la gota está completamente estabilizada, a menos que la gota moje completamente, en cuyo caso se detiene unos segundos después de que esto ocurra.
- Enfriamiento controlado mediante un flujo de Ar de 5ml/min desde los 1100 a los 900°C. Velocidad aproximada de enfriamiento: 40°/min
- Enfriamiento hasta los 200°C dentro del horno.
- Extracción de la probeta y enfriamiento libre.

### **IV. Ensayos de Infiltración**

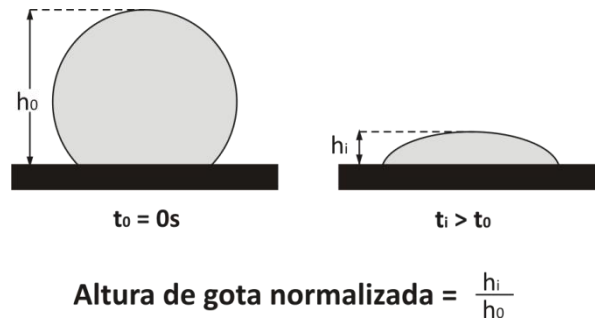
El experimento de infiltración consiste en calentar progresivamente una muestra de Cu depositada sobre un compacto en verde de Fe, y observar la evolución con la temperatura de la altura de la gota de Cu desde que funde.

Se emplearon tres tipos de sustrato diferentes, cada uno de cuales fue sometido al mismo proceso de calentamiento, bajo una misma atmósfera de  $N_2-10H_2$ .

La metodología de este experimento es análoga a la de los ensayos de mojado.

Se ha empleado como medida de la infiltración la evolución de la altura normalizada de la gota con el tiempo. Para poder comparar la evolución de las gotas es necesario tomar unas referencias de altura y de tiempo absolutas que sean independientes del sistema. En el caso de la altura se decidió normalizar a un valor adimensional, dividiendo para cada caso la altura de la gota en el instante "t" entre la altura máxima, esto es, la altura real de la gota en el momento exacto de formarse (Fig. 3-1). Una vez formada, se ha considerado que la gota

comienza a infiltrar aquel instante ( $t=0$ ) en el que su altura haya disminuido un 1% respecto de la altura máxima. De este modo se ha tratado de asegurar que la fusión haya efectivamente comenzado y en los tres casos el momento en el que se toma como  $t=0$  sea lo más parecido posible.



3-1: Esquema de cálculo de la altura normalizada de la gota<sup>[40]</sup>.

## V. *Análisis Microestructural*

Las probetas que se obtuvieron de los experimentos de mojado e infiltración se prepararon para ser examinadas mediante microscopía óptica; se usó para ello un microscopio óptico Olympus modelo GX-71, el cual posee un rango de magnificación desde los 5x a los 200x.

El proceso de preparación de las probetas pasa por cortar primeramente una sección adecuada de probeta, concretamente, en este caso interesa una sección transversal donde se pueda ver la intercara gota-sustrato y la zona del sustrato en la que pueda haber infiltración. Para hacer este corte se utilizó pues una cortadora automática de sierra circular. La automatización del proceso es necesaria para poder asegurar un corte adecuado, pues la ductilidad del cobre hace que en lugar de ser cortado, se deforme, pudiendo incluso llegar a arrancarse la gota del sustrato, especialmente para ángulos de mojado muy grandes. Este inconveniente se minimiza con altas velocidades de corte y moderado desplazamiento del corte. Se programó una velocidad de corte de 2000 rpm y un desplazamiento de 60 mm/min para todos los cortes.

Una vez cortada la probeta por la sección elegida es necesario embutirla en resina, de forma que la superficie de la probeta quede en una posición estable y completamente horizontal. A continuación, se desbasta y pule la superficie de interés a espejo, siguiendo el mismo procedimiento que se mencionó en el apartado de preparación de probetas, hasta llegar a la alúmina de 0.3 micras.

Finalmente, es necesario atacar la superficie de la probeta para poder revelar la microestructura. En todos los casos se decidió utilizar un ataque con Nital al 2% (2 ml  $\text{HNO}_3$ , 98 ml de etanol), mediante el cual se revelan los bordes de grano de la ferrita. Las probetas correctamente atacadas se pueden examinar directamente en el microscopio sin necesidad de ningún otro tratamiento<sup>[37]</sup>.

## 4 Resultados y discusión

### 4.1 Experimentos de mojado

En la siguiente tabla resumen se recogen los valores del ángulo de contacto al inicio y al final de cada uno de los experimentos de mojado, es decir, nada más formarse la gota y una vez que ésta se encuentra estabilizada:

SISTRATOS DENSOS			
Tipo	Atmósfera	$\theta_{\text{INICIAL}}$	$\theta_{\text{ESTABLE}}$
Fe	Ar	90°	100°
	N <sub>2</sub> -10H <sub>2</sub>	6°	0°
	Vacío	125°	20°
Fe+0,5%C	Ar	31°	9°
	N <sub>2</sub> -10H <sub>2</sub>	20°	6°
	Vacío	29°	14°
SISTRATOS PULVIMETALÚRGICOS			
Tipo	Atmósfera	$\theta_{\text{INICIAL}}$	$\theta_{\text{ESTABLE}}$
Fe	Ar	110°	110°
	N <sub>2</sub> -10H <sub>2</sub>	17°	0°
Fe+0,6%C	Ar	137°	90° (no se estabiliza)
	N <sub>2</sub> -10H <sub>2</sub>	18°	0°
Fe+1,2%C	Ar	60°	20° (no se estabiliza)
	N <sub>2</sub> -10H <sub>2</sub>	19°	0°

Tabla 4-1: Tabla resumen de los valores del ángulo de contacto en los experimentos de mojado.

#### 4.1.1 Mojado en sustratos densos

Los experimentos de mojado sobre sustratos densos muestran la influencia de la atmósfera y de la cantidad de carbono sobre el ángulo de contacto, con independencia del efecto de la porosidad superficial de la probeta.

### EVOLUCIÓN DEL ÁNGULO DE CONTACTO EN ATMÓSFERA DE Ar

En la Fig. 4-1 se observa que, bajo una atmósfera de Ar, existe una gran diferencia en el ángulo de contacto dependiendo de si el sustrato contiene o no carbono. En el caso del acero, el cual contiene un 0.5% de C, la gota comienza con un ángulo de contacto de  $31^\circ$ , estabilizándose éste alrededor de los  $9^\circ$  a los 60 segundos de la formación de la gota. En cambio, sobre Fe puro, la gota no moja en ningún momento del experimento; manteniendo ángulos mayores de  $100^\circ$  desde que se estabiliza a los 45 segundos, hasta que termina el experimento.

Es de esperar que tanto los sustratos como los formadores de gota contengan, de forma natural, una cierta cantidad de óxido superficial antes de ser introducidos en el horno. Esta capa de óxido suele producir ángulos de contacto elevados en experimentos de mojado a alta temperatura, ya que los metales fundidos no mojan bien a los óxidos metálicos<sup>[38]</sup>. Si este es el motivo del cambio en la mojabilidad en estos experimentos, condiciones experimentales reductoras favorecerían un rango de valores para el ángulo de contacto menor que aquellas condiciones que no interaccionaran con los óxidos o los crearan.

Bajo una atmósfera inerte, como lo es la de Ar, y sin presencia de carbono, no existe a priori ningún elemento que pueda reducir los óxidos. En este caso se observan ángulos de contacto por encima de  $90^\circ$ , esto es, la gota de Cu no moja al sustrato. Al añadir carbono, los óxidos pueden ser reducidos mediante reducción carbotérmica. Ésta suele comenzar entre los  $680$  y los  $750^\circ\text{C}$ , intervalo de temperaturas ligado a la formación de  $\text{CO}$ <sup>[20]</sup>. Se observa cómo el ángulo de contacto disminuye al añadir el carbono hasta los  $9^\circ$ .

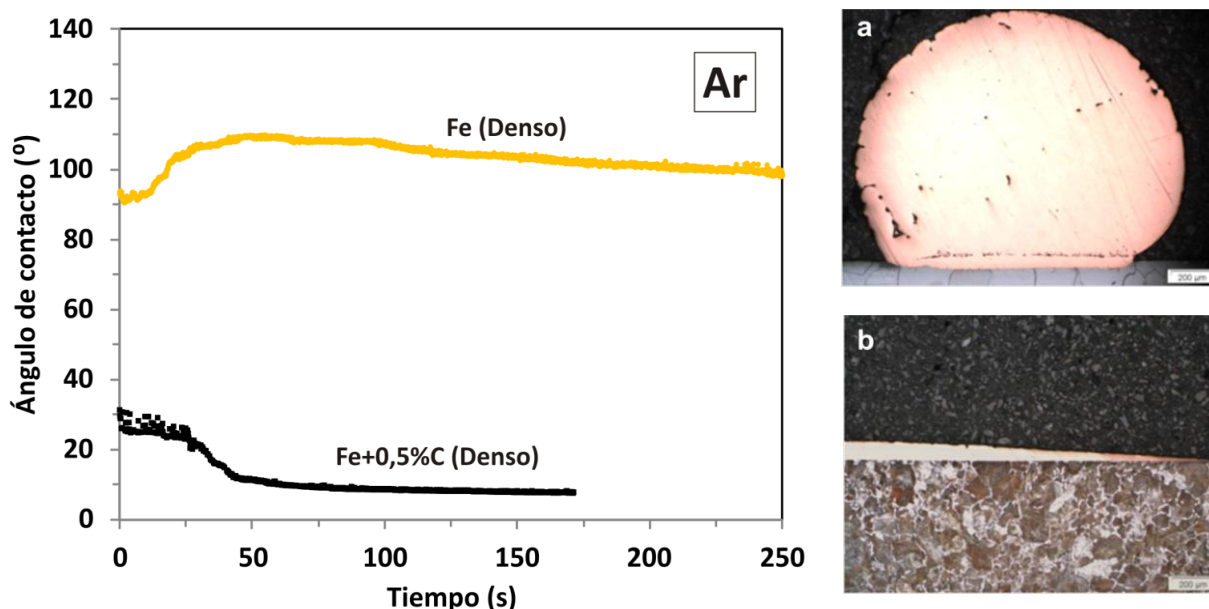


Fig. 4-1: A la izquierda, evolución del ángulo de contacto en sustratos densos bajo atmósfera de Ar. A la derecha, metalografías del Fe puro (a) y del Fe+0,5%C (b) para los experimentos anteriores.

### EVOLUCIÓN DEL ÁNGULO DE CONTACTO EN ATMÓSFERA DE $N_2-10H_2$

El comportamiento cambia notablemente cuando el experimento se realiza bajo una atmósfera de  $N_2-10H_2$  (Fig. 4-2). En este caso, tanto los ensayos realizados sobre Fe+0,5%C como sobre Fe puro presentan buena mojabilidad desde el comienzo del experimento. En Fe puro, la gota comienza con un ángulo de contacto cercano a los  $20^\circ$  y disminuye gradualmente hasta estabilizarse sobre los  $6^\circ$  pasados 70 segundos. El anteriormente mencionado efecto del carbono sobre la mojabilidad se hace patente de nuevo en el caso del Fe+0,5%C: los ángulos de contacto son siempre menores que para el caso del Fe puro, variando desde los  $6^\circ$  al comienzo del experimento hasta llegar a mojar completamente alrededor de los 70 segundos.

El carácter reductor de la atmósfera de  $N_2-10H_2$  permite que a las temperaturas experimentales muchos de los óxidos superficiales existentes al comienzo del ensayo se hayan reducido. El  $H_2$  reacciona con los óxidos de Fe cerca de los  $400^\circ C$  para producir  $H_2O^{[20]}$ , es por ello que el ángulo de mojado sobre Fe puro en atmósfera de  $N_2-10H_2$  es mucho menor que en atmósfera de Ar. Si además se aditiva el Fe con carbono, el ángulo de mojado disminuye hasta mojar completamente.

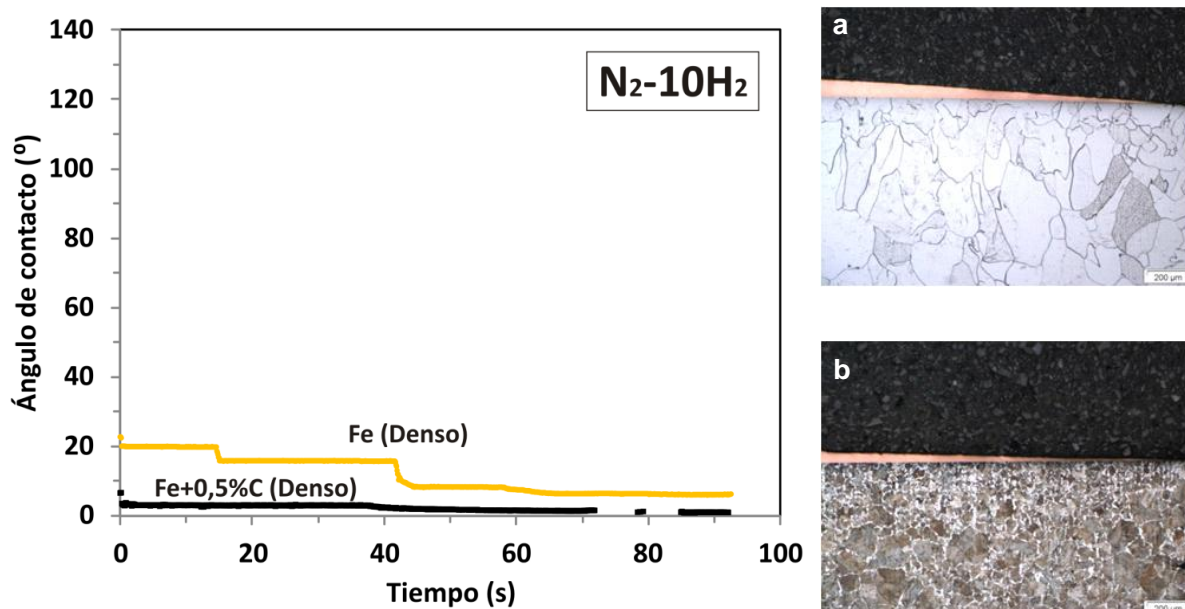


Fig. 4-2: Arriba, evolución del ángulo de contacto en sustratos densos bajo atmósfera de  $N_2-10H_2$ . Abajo, metalografías del Fe puro (a) y del Fe+0,5%C (b) para los experimentos anteriores.

### EFFECTO INDIVIDUAL Y CONJUNTO DE LOS AGENTES REDUCTORES

En la Fig.4-3 se compara el comportamiento del ángulo de contacto del Cu al variar los agentes reductores que actúan durante el experimento. Se observa que en un experimento en el que sólo se produce reducción por efecto de la reacción carbotérmica, se obtienen valores del ángulo de contacto muy similares a los de un experimento en los que el único agente reductor es el  $H_2$ . El Cu tiene un comportamiento sobre el Fe+0,5%C en atmósfera de Ar muy similar al que tiene sobre el Fe puro en atmósfera de  $N_2-10H_2$ , tanto en el tiempo que tarda en estabilizarse para llegar al ángulo final como en el propio ángulo. Como se vio en el primer capítulo, a la hora de reducir los óxidos, el  $H_2$  es más efectivo a bajas temperaturas, mientras que el C/CO lo es a altas temperaturas<sup>[23]</sup>. No obstante, aunque actúan a distintas temperaturas, el resultado final es muy similar. Por ello, en principio sería igualmente válido elegir cualquiera de los dos como agente reductor, en el caso de que sólo se pudiera optar por uno de ellos.

No obstante, de la observación de los datos se puede inferir que aunque la atmósfera de  $N_2-10H_2$  es capaz de reducir la capa de óxido en el transcurso del experimento lo suficiente como para que el Cu moje, no es sino con la ayuda del carbono cuando se puede llegar a una mojabilidad total. El C/CO tiene, pues, un efecto complementario al del  $H_2$ . Es por ello recomendable utilizar ambos reductores combinados si se quiere obtener el menor ángulo de contacto posible.

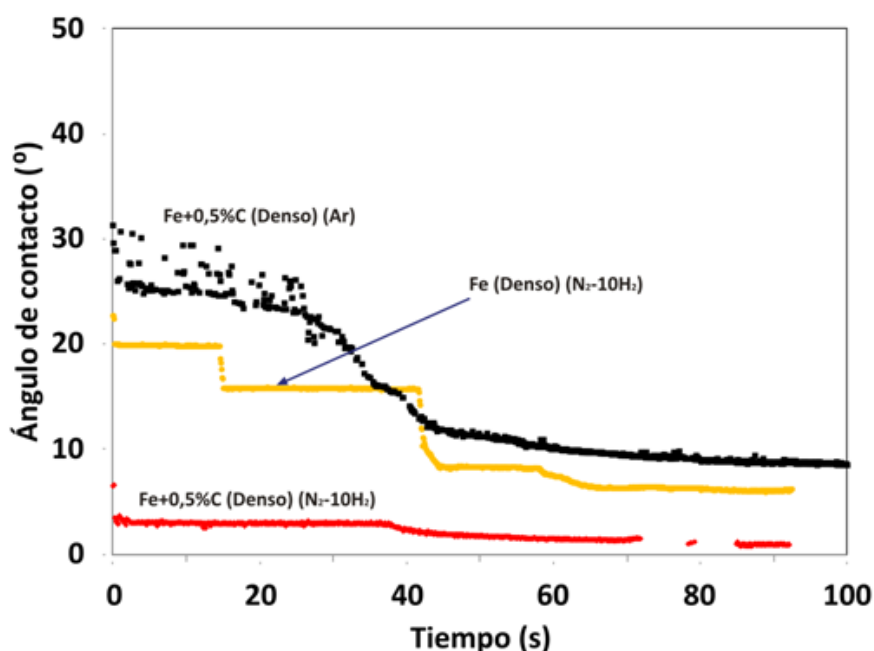


Fig. 4-3 Comparación del ángulo de contacto del Fe+0,5%C Denso bajo atmósfera de Ar con el ángulo de contacto del Fe puro Denso bajo atmósfera de  $N_2-10H_2$ .



### EVOLUCIÓN DEL ÁNGULO DE CONTACTO EN ATMÓSFERA DE VACÍO

El vacío suele ser considerado como una atmósfera inerte, pero realmente existen ciertas variaciones respecto al comportamiento que tiene una atmósfera inerte real. El vacío provoca una disminución de la cantidad de agentes reductores, por el continuo proceso de extracción de gases, pero también hace que disminuya la presión parcial de  $O_2$  y provoca la variación de las tensiones superficiales del sistema, modificando su comportamiento.

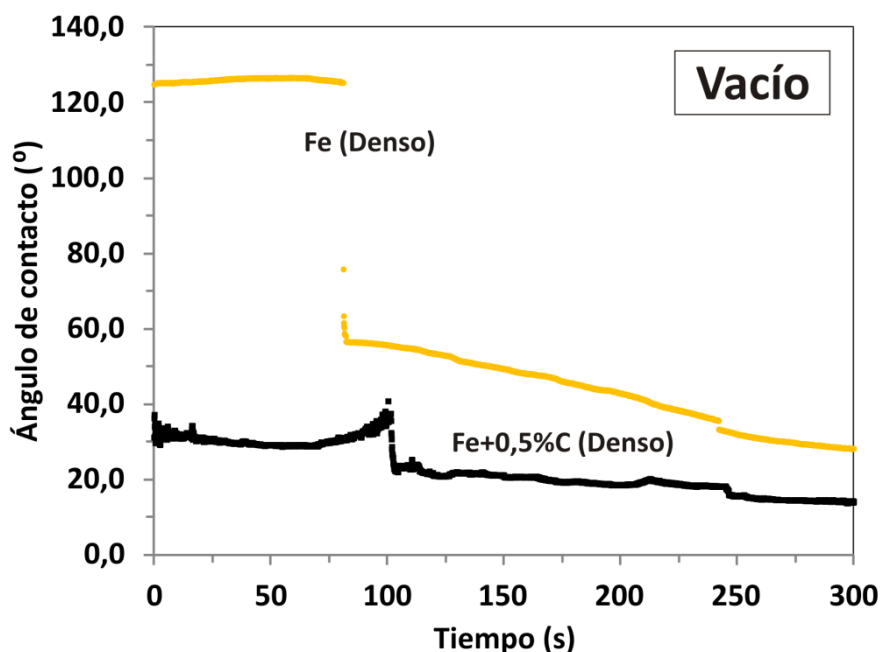


Fig. 4-4: Comportamiento del ángulo de contacto sobre Fe+0,5%C (Denso) y Fe puro (Denso) en el vacío.

Sobre Fe+0,5%C, los ángulos de contacto son mayores cuando la atmósfera es el vacío que cuando la atmósfera es  $N_2-10H_2$  o Ar. El ángulo comienza estabilizándose sobre los  $29^\circ$  tras los 10 primeros segundos de inestabilidad y disminuye bruscamente alrededor de los 100 segundos hasta el rango de los  $20^\circ$  tras otro periodo de inestabilidad. De ahí disminuye lentamente hasta los  $14^\circ$ , donde se mantiene estable desde los 250 segundos hasta el final del experimento (Fig. 4-4).

El comportamiento del Cu sobre Fe+0,5%C en el vacío se puede explicar si se analizan los agentes reductores presentes en las otras atmósferas. En atmósfera de  $N_2-10H_2$ , los posibles agentes reductores son el  $H_2$  y el C/CO. Su efecto reductor complementario hace que los ángulos sean los más bajos de los tres experimentos. En atmósfera de Ar, sólo el C y su óxido son capaces de reducir, de ahí que el mojado sea bueno, pero peor que en el anterior ejemplo. En el vacío, el agente reductor vuelve a ser el C/CO. La relación  $P_{CO}/P_{CO_2}$  se ha de mantener igual entre experimentos con contenidos equivalentes de C, sin embargo, como para mantener el vacío es necesario extraer continuamente el gas, la atmósfera se enrarece en agentes reductores, con lo que existen menos reactivos disponibles para reducir los óxidos. Esto ha podido ocasionar que el efecto reductor global haya sido menor, puesto que los ángulos de mojado son mayores que en los otros casos durante todo el proceso.

Por su parte, cuando se somete al Fe puro al vacío, se diferencian dos comportamientos en el ángulo de contacto. Comparando con las otras atmósferas, antes de los 80 segundos los mayores ángulos de contacto corresponden al Fe puro en el vacío. El ángulo de contacto se mantiene de forma estable en  $125^\circ$  hasta ese momento. Pasado este umbral, el ángulo cae drásticamente hasta los  $56^\circ$  y disminuye paulatinamente hasta llegar a los  $20^\circ$  al final del experimento. En la segunda etapa, los valores del ángulo de contacto se mantienen acotados entre los  $100^\circ$  de la atmósfera de Ar y los  $9^\circ$  de la de  $N_2-10H_2$  (Fig. 4-4).

Es posible que este fenómeno se deba a que a partir de los 80 segundos, la temperatura sea lo suficientemente alta como para que algunos óxidos de hierro se descompongan. Esto sería razonable ya que al disminuir la presión parcial de oxígeno debido al vacío, la temperatura de descomposición de estos óxidos debería tender a disminuir. La disminución de la presión también puede hacer que el equilibrio de tensiones superficiales varíe, pues ahora la interacción con el vacío sería distinta a cuanto existe una atmósfera gaseosa. Ello también podría favorecer que el líquido se extendiera. Por último, hay algunos autores<sup>[11]</sup> que han encontrado indicios de contaminación por moléculas de lubricante de algunos tipos de bombas de vacío, las cuales podrían disociarse a altas temperaturas y actuar como agentes reductores. Estos podrían ser algunos de los motivos por los que no se mantengan los valores del ángulo de contacto en  $125^\circ$  durante todo el experimento.

#### 4.1.2 Mojado en sustratos sinterizados

Si bien los ángulos de contacto de las probetas pulvimetalúrgicas no son directamente comparables con los de las densas debido a que sus características superficiales están influenciadas por la porosidad, sí que se pueden observar comportamientos similares al estudiarse bajo las mismas condiciones experimentales, al menos de forma cualitativa.

##### ***EVOLUCIÓN DEL ÁNGULO DE CONTACTO EN ATMÓSFERA DE Ar***

Bajo atmósfera de Ar y sin presencia de C, se observa que los valores del ángulo de contacto se mantienen durante el experimento alrededor de los  $110^\circ$ , valores muy similares a los obtenidos en sustratos densos sin C. Al aumentar el contenido de carbono a un 0,6%C, el ángulo de contacto comienza siendo de  $137^\circ$ , mayor que para el anterior caso, pero disminuye paulatinamente hasta que transcurren 100 segundos, momento en el que se estabiliza sobre los  $115^\circ$ . A los 165 segundos, el comportamiento vuelve a cambiar, aumentando la pendiente y con ella acelerándose la disminución del ángulo de contacto. Finalmente, para un 1,2%C, se observan ángulos de contacto más pequeños que en los anteriores casos. Al comienzo del experimento, una vez se estabiliza la gota, el ángulo de contacto se haya sobre los  $60^\circ$ , sin embargo, sobre los 100 segundos se da una etapa de inestabilidad del ángulo de contacto, seguida por una disminución del mismo, en este caso hasta los  $20^\circ$  aproximadamente, para continuar disminuyendo de forma continua hasta el final del experimento (Fig. 4-5).

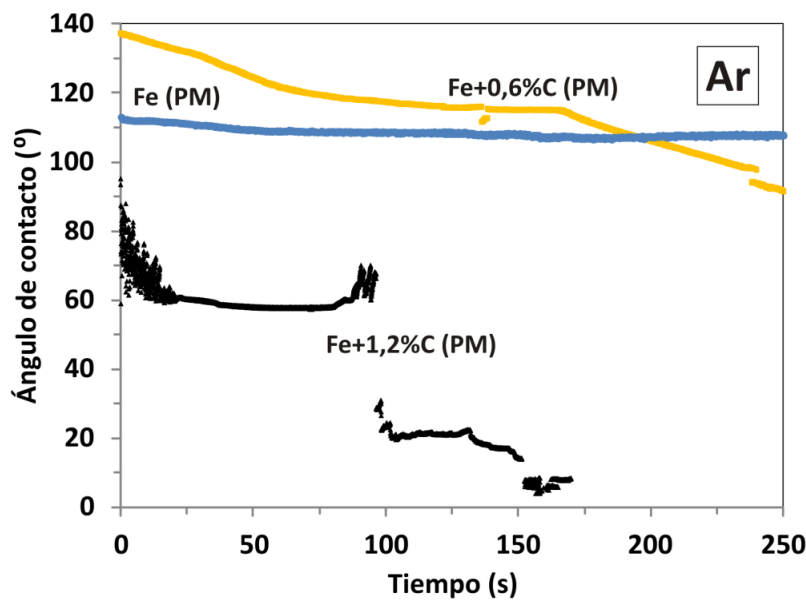


Fig. 4-5: Comparación del ángulo de contacto bajo atmósfera de Ar de los sustratos pulvimetalúrgicos.

#### EVOLUCIÓN DEL ÁNGULO DE CONTACTO EN ATMÓSFERA DE $N_2-10H_2$

Al utilizar atmósfera de  $N_2-10H_2$ , los ángulos de contacto del Cu sobre sustratos sinterizados se encuentran entre el mismo rango de valores que aquellos obtenidos sobre sustratos densos ( $20^\circ-0^\circ$ ). La adición de carbono no tiene sin embargo un efecto tan marcado en la reducción del ángulo de contacto como en el caso de estos últimos. Además, parece haber un cierto retardo en la estabilización del ángulo de contacto para sustratos con carbono. Cuanto mayor es el contenido de carbono, más se tarda en llegar al menor ángulo de contacto posible (Fig. 4-6).

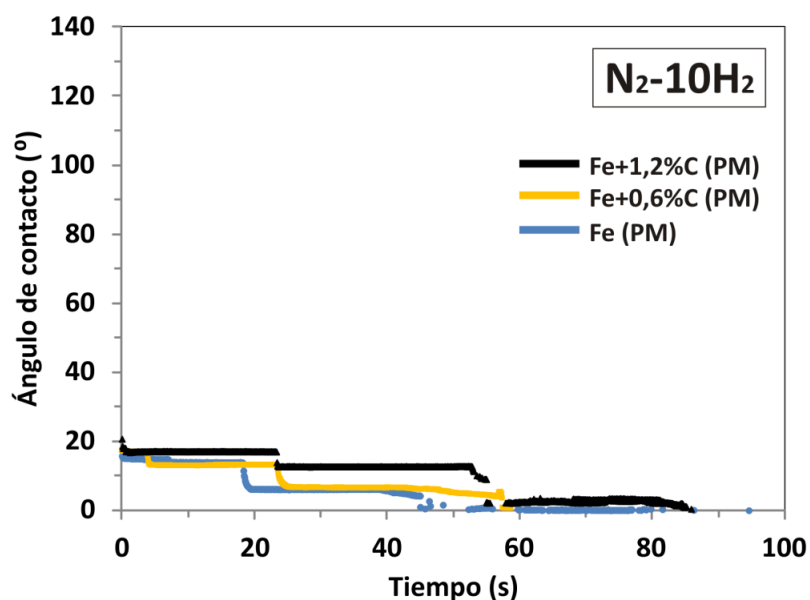


Fig. 4-6: Comparación del ángulo de contacto bajo atmósfera de  $N_2-H_2$  de los sustratos pulvimetalúrgicos.

La Fig 4-7 muestra de una forma esquemática cómo el C retarda la disminución del ángulo de contacto del Cu. Para un tiempo "t", el ángulo de contacto del Cu en un sustrato con C es mayor que en uno de Fe puro. Se puede observar que para alcanzar el máximo ángulo de contacto, en este caso  $0^\circ$ , el sustrato que contiene C tarda  $(t_4 - t_3)$  unidades de tiempo más.

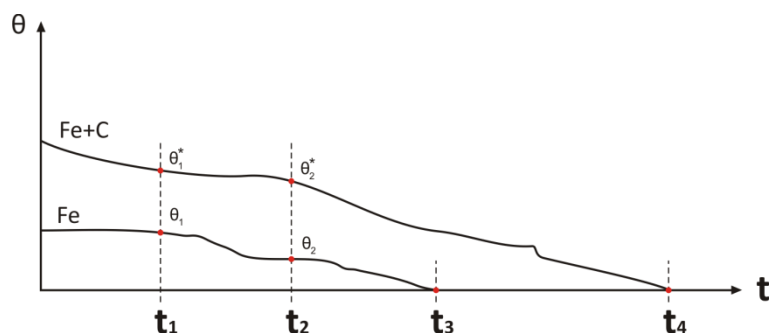


Fig. 4-7: Esquema del retardo provocado por el C en el alcance de la máxima mojabilidad.

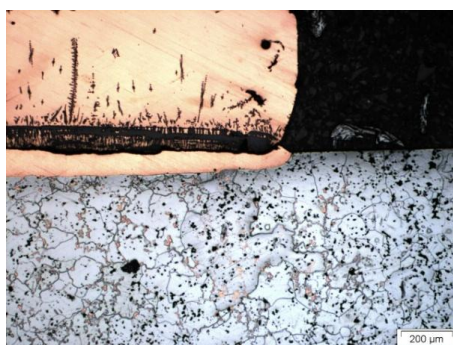
#### **CARACTERÍSTICAS MICROESTRUCTURALES DEL SISTEMA GOTA-SUSTRATO EN FUNCIÓN DE LA ATMÓSFERA**

Se podría decir entonces que, de una forma cualitativa, el comportamiento en sustratos pulvimetalúrgicos es muy parecido al de los sustratos densos. La atmósfera de  $N_2-10H_2$  favorece con su efecto reductor ángulos de contacto bajos, mientras que en atmósfera de Ar se depende del efecto de otros agentes para reducir los óxidos. Esto es cierto para cualquiera de los sustratos. Al añadir C, el comportamiento a mojado del Cu tiende a mejores ángulos de contacto, al igual que en los sustratos densos. También se puede observar que el ángulo de contacto es menor a medida que aumenta el contenido de C, lo que es coherente con las conclusiones obtenidas sobre el efecto de la presión parcial de elementos reductores a la que se llegó en el estudio en atmósfera de vacío.

No obstante, la evolución en el tiempo del ángulo de contacto es distinta en función del tipo de sustrato. En los experimentos sobre sustratos densos, aquellos que contienen C muestran una buena mojabilidad desde el comienzo del experimento, independientemente de la atmósfera usada (Figs. 4-1, 4-2 y 4-4). En contraste, en sustratos pulvimetalúrgicos se observa un retardo en alcanzar ángulos de mojado bajos en atmósfera neutra (Fig. 4-5) o de mojado total para atmósfera reductora (Fig. 4-6).

Es muy posible que la razón principal de este distinto comportamiento esté relacionada con el efecto de la porosidad del sustrato y de la solubilidad del Fe en el Cu. Por un lado, es posible que al tratar de cerrar la porosidad mecánicamente no se cierran todos los poros, lo que provocaría que el Cu se introdujera en ellos cuando su mojabilidad aumentase. La gota se extendería a la vez que infiltra. El ángulo de contacto entonces estaría disminuyendo, pero el valor obtenido en el experimento sería fruto de una combinación de ambos fenómenos, y no se podrían obtener por consiguiente los mismos valores que en sustratos densos.

Además, aún en el caso de que la porosidad se hubiera cerrado perfectamente, si la capa que cierra la porosidad superficial se disolviera, el líquido tendría libertad para penetrar por los poros. Si se analizan las metalografías de los sustratos pulvimetalúrgicos, se puede apreciar que existe cierta disolución superficial en aquellos sitios donde la gota estaba situada. Se pueden observar cráteres, sobre todo cuando el Cu no moja (Fig. 4-8). Esto es un indicador de que parte del Fe se disolvió en el Cu durante el experimento, pudiendo abrir la porosidad superficial, facilitando así que parte de la gota infiltrara. También se pueden observar sustratos en los que no se aprecia este pequeño cráter, pero también existe infiltración. Ocurre en sustratos pulvimetalúrgicos en los que el Cu moja bien, sin embargo, la infiltración suele ser menor que en los casos en los que se forman los cráteres (Fig. 4-9). Por último, se puede apreciar el efecto que tiene la fase líquida en la porosidad superficial, cuando el líquido moja bien. Comparando las micrografías de la Fig. 4-9 con la Fig. 4-8, se observa una reducción de la porosidad en los primeros casos con respecto al Fe en Ar.



**Fig. 4-8: Ejemplo de cráter en un sustrato infiltrado Fe pulvimetalúrgico en atmósfera de Ar**



**Fig. 4-9: Ejemplos de probetas pulvimetalúrgicas infiltradas sin cráter. A la izquierda, Fe en atmósfera de  $N_2-10H_2$ , a la derecha Fe + 0.6%C en atmósfera de  $N_2-10H_2$**

La explicación al retardo en la disminución del ángulo de contacto también puede ser desarrollada a través de los conceptos de porosidad y de solubilidad del Fe en el Cu, pero en el sentido de que son factores que incrementan las zonas en las que la gota se puede "anclar" en el transcurso del experimento<sup>[11]</sup>, aumentando la energía necesaria para pasar de un estado metaestable a otro. Al disolverse la superficie del sustrato se abren cada vez más poros, es decir, aumenta la cantidad de puntos de anclaje. El propio cráter, por ejemplo, pondría un impedimento extra a que la gota se extienda al variar la rugosidad superficial. Además, como

ya se mencionó anteriormente, en sustratos policristalinos puede producirse un aumento de la rugosidad por desgaste de borde de grano (grain boundary grooving), un proceso que ocurre rápidamente en superficies metálicas a temperaturas por encima de la mitad del punto de fusión del metal<sup>[28]</sup>. Nótese que este fenómeno puede producirse tanto en sustratos densos como en pulvimetalúrgicos y que en ambos podría provocar, dado el aumento de rugosidad, mayor dificultad para salir de un estado metaestable.

Si se analizan las gráficas de ángulo de contacto vs tiempo, se pueden ver pequeños escalones, sobre todo en los gráficos de sistemas que mojan bien, en los que por un periodo de tiempo se mantiene un ángulo cuasiestable, para disminuir una vez alcanzadas mayores temperaturas. Es muy razonable que cada uno de esos escalones corresponda con un estado metaestable del sistema.

## 4.2 Experimentos de infiltración

Se puede observar que los tres experimentos de infiltración muestran un comportamiento similar (Fig. 4-10). En todos ellos se identifica una primera zona de infiltración rápida durante los primeros 12 segundos, y una zona de infiltración más lenta a partir de ese momento. La gota infiltra completamente en los tres experimentos, si bien el aumento de la cantidad de carbono retarda el proceso de infiltración. Desde los 42 segundos para el Fe puro se pasa a los 68 para el Fe+0,6%C, siendo el último que infiltra el Fe+1,2%C a los 76 segundos. En todos los casos se pueden identificar zonas metaestables, en las que la altura normalizada se mantiene constante durante unos segundos para disminuir bruscamente hasta el siguiente estado metaestable.

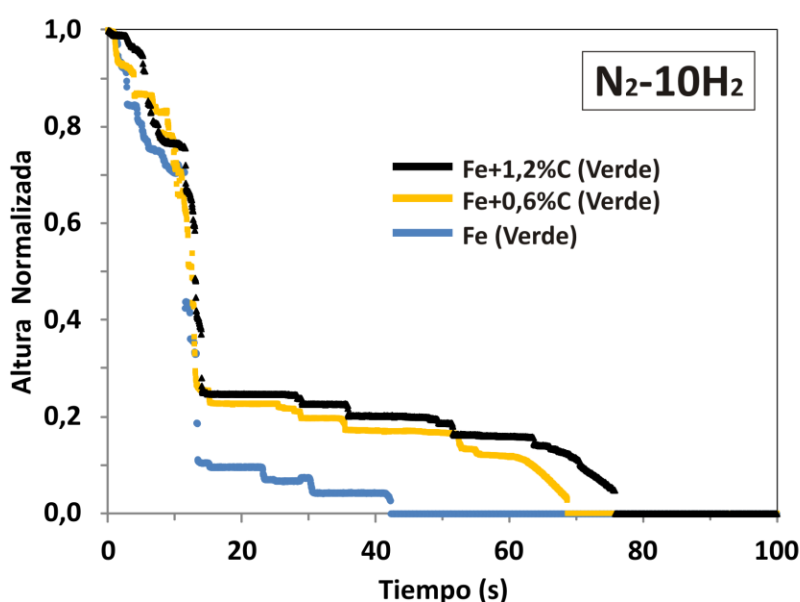


Fig. 4-10: Comparativa del comportamiento a infiltración de sustratos pulvimetalúrgicos en atmósfera reductora.

La Fig. 4-13 presenta la metalografía de un sustrato de Fe pulvimetalúrgico puro. Se puede observar que el Cu se ha distribuido por el interior de la porosidad formando islotes aislados en los poros primarios. Cuando se le añade C al Fe, se empiezan a apreciar formaciones perlíticas y el Cu parece distribuirse de una forma más homogénea. Cabe destacar cómo en algunas zonas el Cu parece haber penetrado por borde de grano y comenzado a disolver el Fe, formando pequeños conjuntos de islas de Fe rodeadas de Cu (Fig. 4-14). Además, al aumentar la cantidad de C este efecto es potenciado, apareciendo cada vez más formaciones de este tipo (Fig. 4-15).

Por tanto, es comprensible que la primera zona de las gráficas sea prácticamente idéntica en los tres experimentos, pues debe estar relacionada con la primera etapa de infiltración, en la que el Cu funde y se introduce en la porosidad primaria mediante fuerzas de capilaridad. Esta etapa se produce de una forma rápida y, aparentemente, no está muy influenciada por la composición del sustrato, sino más bien por la porosidad, que es muy similar en los tres casos.

A partir de los 12 segundos aproximadamente, la cinética de infiltración se ve reducida y son otros procesos los que tienen mayor influencia sobre la velocidad a la que infiltra el Cu. Se ha sugerido que los procesos disolutivos del Fe en Cu están influenciados por el contenido de C que tenga el sustrato y que la adición de este elemento puede ser la responsable del retardo en la infiltración. Cuando el Fe se disuelve, la fluidez del Cu disminuye y esto repercute en la velocidad de infiltración. Al parecer, un aumento en el contenido de C aumenta la solubilidad del Fe en el mismo, lo que afectaría directamente a las propiedades del líquido<sup>[39]</sup>.

Si se analizan los diagramas de fases de los sistemas Fe-Cu y Fe-Cu-C presentados a continuación, se puede ver este efecto. Los resultados de solubilidad están calculados tomando a 1100°C.

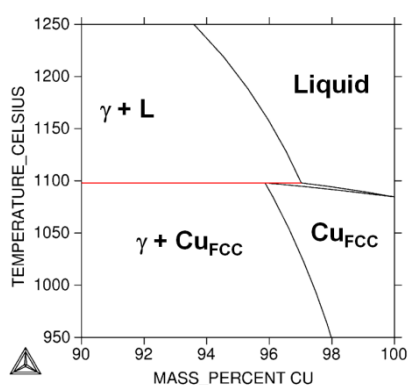


Fig. 4-11: Detalle de la esquina rica en Cu del diagrama de fases Fe-Cu<sup>[39]</sup>

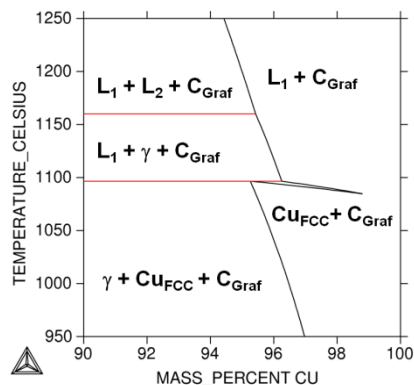


Fig. 4-12: Detalle de la esquina rica en Cu del diagrama de fases Fe-Cu-1,2%C<sup>[39]</sup>

A 1100°C se puede ver como el Cu líquido puede disolver alrededor de un 3% de Fe, al añadir C, el comportamiento varía, y se puede observar que se produce un aumento de la solubilidad, a valores un poco menores del 4%.

Si bien los procesos de infiltración se retardan al aumentar el contenido de C, en el estudio de mojabilidad se observó que el C también hace que el ángulo de contacto disminuya, lo que en principio favorece la infiltración. Esto explicaría la mejor distribución del Cu en la microestructura cuando se aumenta el contenido de C, pues la fase líquida sería capaz de llegar a poros más pequeños. Además, como se comentó al hablar del ángulo diedro, éste debería disminuir al aumentar la mojabilidad, lo que favorecería la penetración del Cu en borde de grano, tal y como se puede apreciar en las metalografías de las figuras 4-14 y 4-15.



Nótese que las metalografías que se presentan a continuación se refieren a regiones pertenecientes al primer tercio de la sección transversal de los compactos (<1,5mm) tomando como origen la superficie donde se situó la partícula de Cu.

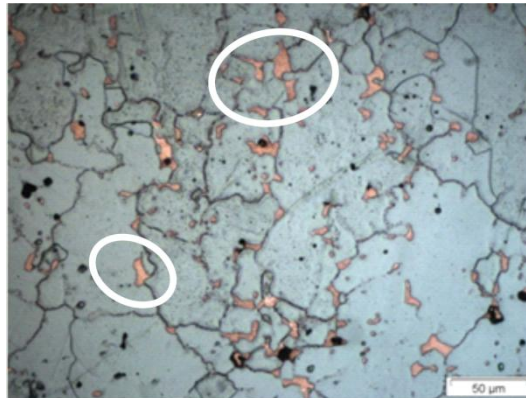


Fig. 4-13: Metalografía del sustrato de Fe puro infiltrado.

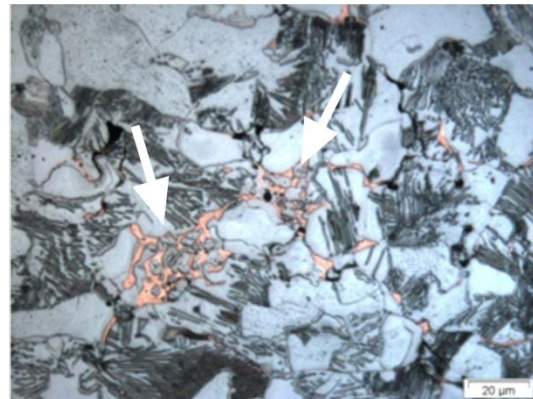
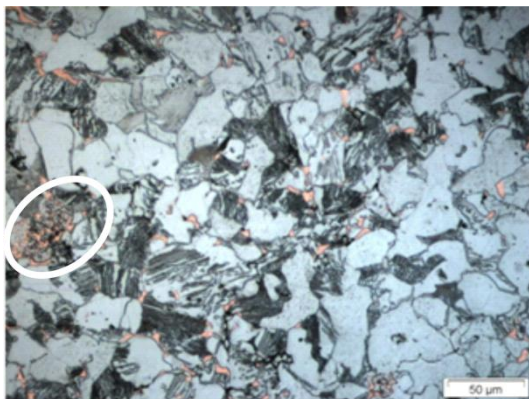


Fig. 4-14: Metalografías de sustratos pulvimetalúrgicos de Fe +0,6%C

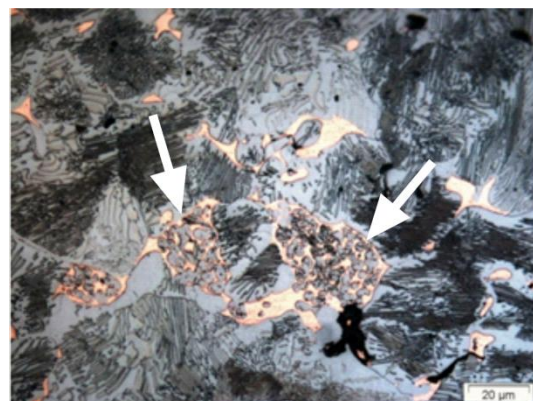
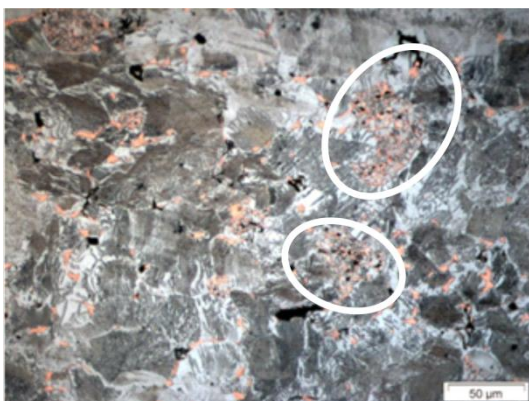


Fig. 4-15: Metalografías de sustratos pulvimetalúrgicos de Fe +1,2%C

## 5 Conclusiones

El mojado del Cu líquido mejora bajo una atmósfera de  $N_2-10H_2$  con respecto a una atmósfera de Ar. El efecto reductor del  $H_2$  limpia de óxidos la superficie del sustrato.

El efecto reductor del C es complementario al del  $H_2$ . Se pueden conseguir similares ángulos de contacto con uno sólo de ellos, pero habría que dejar el sistema más tiempo a alta temperatura. Utilizando ambos efectos se llega más rápido a ángulos de mojado pequeños o a un mojado total.

En ensayos de mojado, muchas veces no basta con cerrar mecánicamente la porosidad externa de los sustratos para evitar la infiltración del Cu en la red. El Cu disuelve al Fe en pequeñas cantidades, entre un 3% y un 4%, dependiendo del contenido en C, pero suele ser suficiente para eliminar la capa de Fe que se ha creado al cerrar la porosidad mecánicamente.

Tanto en ensayos de mojado como en ensayos de infiltración, mayores cantidades de C provocan un retardo en la evolución de la gota. En los de mojado, se produce un retraso en alcanzar la máxima mojabilidad posible, mientras que en los de infiltración el efecto es que la gota tarda más tiempo en infiltrar completamente. Estos fenómenos parecen ser una consecuencia del aumento en la solubilidad del Fe en Cu cuando aumenta el porcentaje de carbono.

El aumento de la cantidad de C presente en el sustrato también influye en la mojabilidad del Cu. A medida que aumenta el porcentaje de C, se obtienen menores ángulos de contacto, permitiendo que el líquido penetre mejor en los poros más pequeños.

El efecto combinado del aumento de la solubilidad del Fe en el Cu, unido a la disminución del ángulo de contacto favorece la penetración del líquido a través de borde de grano cuando se añade C al sistema.

## 6 Líneas futuras

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo, se ha visto que el efecto del carbono, de la porosidad y de las propiedades de la atmósfera en la sinterización con fase líquida son clave para predecir su comportamiento. Así mismo, se ha visto cómo el efecto de la solubilidad entre fases provoca efectos muy interesantes en los que se debería profundizar.

Las teorías actuales sobre el efecto del C en borde de grano entran en aparente conflicto con los datos obtenidos. Era esperable, según anteriores estudios, que la presencia de C impidiera la penetración del Cu en borde de grano por aumentar el ángulo diedro, sin embargo se ha observado en estos experimentos cómo el aumento de la cantidad de C favorece la penetración y la disolución del sustrato, pudiéndose además identificar unas formaciones en forma de islas de Fe rodeadas de Cu. Se propone profundizar en futuros estudios en la influencia del ángulo diedro y las tensiones superficiales sobre el comportamiento de la fase líquida en el sistema Fe-Cu-C, la motivación sería continuar desarrollando el marco de referencia que permita sistematizar el estudio de nuevos sistemas de aleación, como las aleaciones maestras.

También se propone como complemento a los estudios realizados la idea propuesta por Semlak<sup>[14]</sup> en su estudio sobre la velocidad de infiltración en metales. Consistiría en un estudio del comportamiento a mojado del Cu líquido saturado en Fe. El objetivo sería estudiar el comportamiento de la fase líquida cuando la porosidad cerrada mecánicamente no se disuelve y compararlo con el comportamiento de los sustratos densos. Podría ser útil como primera aproximación al comportamiento de una nueva fase líquida, si el hacer ensayos de mojado sobre sustratos densos con la composición del sustrato que se desee nos aportara información valiosa. Es mucho más sencillo colar una aleación con la composición deseada, que tratar de conseguir en primera instancia un polvo con las mismas características.

## 7 Referencias

1. German, R.M., *Sintering Theory and Practice*. 1996: Wiley.
2. German, R.M., P. Suri y S.J. Park, *Review: liquid phase sintering*. Journal of Materials Science, 2009. **44**(1): p. 1-39.
3. Smithsonian. *Lamp Inventors 1880-1940: Ductile Tungsten Filament*. 2012 Mayo 2012 [citado el 12 de Octubre de 2012]; Disponible en: <http://americanhistory.si.edu/lighting/bios/coolidge.htm>.
4. Thümmeler, F., *An Introduction to Powder Metallurgy*. 1993, Londres: The Institut of Materials. 320.
5. Kuang, X., G. Carotenuto, y L. Nicolais, *A review of ceramic sintering and suggestions on reducing sintering temperatures*. Advanced Performance Materials, 1997. **4**(3): p. 257-274.
6. German, R.M., *Liquid Phase Sintering*. 1985, New York: Ed. P. Press. 240.
7. D.R. Frear, W.B.J., *Solder Mechanics: A state of the art assessment*. 1991: TMS. 437.
8. Kumar, G. y K.N. Prabhu, *Review of non-reactive and reactive wetting of liquids on surfaces*. Advances in Colloid and Interface Science, 2007. **133**(2): p. 61-89.
9. Marmur, A., *Equilibrium contact angles: theory and measurement*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1996. **116**(1-2): p. 55-61.
10. Milne, A.J.B. y A. Amirfazli, *The Cassie equation: How it is meant to be used*. Advances in Colloid and Interface Science, 2012. **170**(1-2): p. 48-55.
11. Eustathopoulos, N., *Measurement of contact angle and work of adhesion at high temperature*. Journal of Materials Science, 2005. **40**(9-10): p. 2271-2280.
12. Liu, J., *Microstructure Effect on Dihedral Angle in LPS*. Metallurgical and Materials Transactions, 2001.
13. Liu, P.L., *The relation between the distribution of dihedral angles and the wetting angle during liquid phase sintering*. Computational Materials Science, 2006. **36**(4): p. 468-473.
14. Semlak, K.A. y F.N. Rhines, *The rate of infiltration of metals*. Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 1958. **212**: p. 325-331.
15. Nekatibeb, F., A.R. Annamalai y A. Upadhyaya, *Effect of copper and graphite addition on sinterability of iron*. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2011. **64**(1-2): p. 81-84.
16. Dautzenberg, N. y H.J. Dorweiler, *Dimensional behavior of copper-carbon sintered steels*. Powder Metallurgy International, 1985. **17**(6): p. 279-282.
17. Lawcock, R.L. y T.J. Davies, *Effect of carbon on dimensional and microstructural characteristics of Fe-Cu compacts during sintering*. Powder Metallurgy, 1990. **33**(2): p. 147-150.
18. Jamil, S.J. y G.A. Chadwick, *Investigation and analysis of liquid-phase sintering of fe-cu and fe-cu-c compacts*. Powder Metallurgy, 1985. **28**(2): p. 65-71.
19. Wang, W.-F., *Effect of alloying elements and processing factors on the microstructure and hardness of sintered and induction-hardened Fe-C-Cu alloys*. Materials Science and Engineering: A, 2005. **402**(1-2): p. 92-97.
20. Danninger, H. y C. Gierl, *Processes in PM steel compacts during the initial stages of sintering*. Materials Chemistry and Physics, 2001. **67**(1-3): p. 49-55.
21. Oro, R., *Diseño de aleaciones maestras para la sinterización con fase líquida de aceros al Mn-Si*, in *Departamento de ciencia e ingeniería de materiales e ingeniería química*. 2012, Universidad Carlos III de Madrid: Leganés.

22. Ortiz, P. y F. Castro, *Thermodynamic and experimental study of role of sintering atmospheres and graphite additions on oxide reduction in Astaloy CrM powder compacts*. Powder Metallurgy, 2004. **47**(3): p. 291-298.
23. Wilyman, P.R., *Sintering with nitrogen based atmospheres*. Powder Metallurgy, 1985. **28**(2): p. 85-89.
24. H. Danninger, E.W. *Proceedings of the Euro PM'97*. en *Adv. in Structural PM Component Production*. 1997. Munich: EPMA.
25. Momeni, M., C. Gierl, y H. Danninger, *Study of the oxide reduction and interstitial contents during sintering of different plain carbon steels by in situ mass spectrometry in nitrogen atmosphere*. Materials Chemistry and Physics, 2011. **129**(1-2): p. 209-216.
26. V. De Jonghe, D.C., I. Rivollet y N. Eustathopoulos, *Contact Angle Hysteresis Due to Roughness in Four Metal/Sapphire Systems*. Chimie Physique, 1990. **87**.
27. Hitchcock, S.J., N.T. Carroll, y M.G. Nicholas, *Some effects of substrate roughness on wettability*. Journal of Materials Science, 1981. **16**(3): p. 714-732.
28. Saiz, E., R.M. Cannon, y A.P. Tomsia, *Energetics and atomic transport at liquid metal/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interfaces*. Acta Materialia, 1999. **47**(15-16): p. 4209-4220.
29. Höganäs, *Iron and Steel Powders for Sintered Components*. 2011. p. 95-98.
30. Baum, M., *Lubricant pyrolysis during sintering of powder metallurgy compacts*. Metallurgical and Materials Transactions B, 2004. **35**(2): p. 381-392.
31. Hwang, K.S. y K.H. Lin, *Lubricant removal in metal-powder compacts*. International Journal of Powder Metallurgy, 1992. **28**(4): p. 353-360.
32. AENOR, *Especificación geométrica de productos (GPS). Calidad superficial: Método del perfil. Términos, definiciones y parámetros del estado superficial. (ISO 4287:1997+Technical Corrigendum 1)*. UNE-EN ISO 4287:1999, 1999.
33. AENOR, - *Materiales metálicos sinterizados, excepto metal duro. Materiales metálicos permeables sinterizados. Determinación de la densidad, contenido en aciete y porosidad abierta. (ISO 2738:1999)*. UNE-EN ISO 2738:2000, 2000.
34. Emelyanenko, A., *The application of digital image processing to study surface phenomena*. Surface and Colloid Science. 2004, Springer Berlin / Heidelberg. p. 199-201.
35. Emel'yanenko, A.M. y L.B. Boinovich, *The Use of Digital Processing of Video Images for Determining Parameters of Sessile and Pendant Droplets*. Colloid Journal, 2001. **63**(2): p. 159-172.
36. KRÜSS\_GmbH, *DSA1 v1.9 Drop Shape Analysis Manual del usuario*. 2004: Hamburg. p. 121-155.
37. ASMHandbookCommittee, *ASM Metals Handbook*, ed. G.F.V.V.e. 2004.
38. Eustathopoulos, N., *Wettability at High Temperatures*. Pergamon Materials Series, ed. R.W. Cahn. 1999, Killington, Oxford: Elsevier Science Ltd.
39. R. Oro, E.B., M. Campos, J.M. Torralba, *Liquid Phase Sintering: spreading, wetting and infiltration behavior in a successful reference system, Fe-C-Cu*, in *Proceedings of EuroPM2011*. 2011.